FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

137. BAND
DRITTES HEFT
MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1952

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von C. *Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm, Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 137

Inhaltsverzeichnis.

Heft 3

Originalabhandlungen.

Seite

Zimmermann, G., Eine neue Farbreaktion auf Aminosäuren. Kritik zu den E. Abderhaldenschen Dioxopiperazin-Farbnachweisen 161

Winter, E., Über den Einfluß von Zinn auf die Bestimmung von Ascorbinsäure. Mit 5 Textabbildungen 163

Flaschka, H., und **F. Huditz,** Über die Komplexontitration von Blei neben anderen Metallen und deren Summenbestimmung 172

Dewald, W., und **H. Schmidt,** Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. IV. Die Bestimmung von Trimetaphosphat neben anderen Phosphaten. — Kritische Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Trennung mit Bariumchlorid. Mit 1 Textabbildung 178

Lydersen, D., und **O. Gjems,** Beitrag zur konduktometrischen Sulfattitration. Mit 2 Textabbildungen 189

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz- Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Unveränderter Nachdruck 1968 Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Aus dem Institut für Agrikulturchemie und Bodenkunde der Universität Rostock (Direktor: Prof. Dr. K. Nehring).

Eine neue Farbreaktion auf Aminosäuren.

Kritik zu den E. Abderhaldenschen Dioxopiperazin-Farbnachweisen.

Von

G. Zimmermann.

(Eingegangen am 21. Juli 1952.)

Auf der Suche nach einer stufenphotometrisch auswertbaren Glykokoll-Farbreaktion — der o-Phtaldialdehyd[1] bzw. das Tetrabrom-o-Xylol waren nicht zu beschaffen — fiel die Wahl auf das m-Dinitrobenzol (I).

Wie bekannt, geben Monosen mit (I) tiefgefärbte Verbindungen. Es handelt sich dabei indessen um eine ganz allgemein zwischen Nitrokörper und Carbonylverbindung in alkalischer Lösung eintretende Farbreaktion, die zuerst von Janovsky[2] und Bela v. Bittó[3] beschrieben, dann von Reitzenstein und Stamm[4] wiederentdeckt wurde. In jüngster Zeit bediente sich W. Fischer[5] der Reaktion zur Analyse von (Nitrogruppen tragenden) Pflanzenschutzmitteln. Andererseits ist seit Langheld bekannt, daß Aminosäuren mit Hypochlorit[6] in schwachem Alkali am Stickstoff chlorierte Verbindungen liefern, die zu NH_3, CO_2 und Aldehyd zerfallen.

Es wurde deshalb versucht, die mit Hypochlorit abgebauten Aminosäuren mit (I) in einer Farbreaktion zu bestimmen unter besonderer Berücksichtigung des Glykokolls, das, wie vermutet wurde, besonders leicht und schnell abgebaut werden sollte.

Die Annahme erwies sich in der Tat als richtig: Mit NaOBr (2 g Br_2 in 100 ml 5%iger Natronlauge) versetztes Glykokoll gibt mit einer 1%igen (I)-Lösung in Dioxan-Wasser (4:1) nach einer Inkubationszeit von wenigen Sekunden eine blutrote Färbung. Mit der gleichen Menge Alanin tritt die Reaktion schon viel weniger intensiv und weit mehr verzögert auf (Phenylalanin reagiert kräftiger als Alanin). Überraschenderweise reagiert jedoch auch Tyrosin in der Kälte sehr rasch und kräftig.

Die Spezifität der Dinitrofarbreaktion auf Glykokoll ist demnach gering. Außerdem würde einer quantitativen Auswertung die außerordentliche Veränderlichkeit des Farbtiters mit der Zeit hinderlich sein (Tab. 1).

Tabelle 1. *Glykokoll-Farbreaktion mit Dinitrokörper.*

Extinktion	0,113	0,172	0,171	0,180	0,202	0,251	
Nach Minuten	5	8	10	15	30	65	
Extinktion	0,293	0,330	0,380	0,523	0,524	0,535	0,625
Nach Stunden	1,5	2	3	6	8	9	24

Arbeitsweise: Man versetzte 4 mg Glykokoll mit 0,5 ml NaOBr-Lösung, 0,5 ml Dinitroreagens (wie oben beschrieben) und 1 ml dest. Wasser. Die Farbmessung erfolgte in 1,000 cm-Küvette mit Filter S 50 gegen Wasser.

Bei Tyrosin ist dagegen der Farbtiter nach 60 min konstant (Tab. 2).

Tabelle 2. *Tyrosin-Farbreaktion mit Dinitrokörper.*

Extinktion*	0,307	0,475	0,600	0,750	0,850	0,940	1,030	
Nach Minuten	4	5	6	7	8	9	10	
Extinktion	1,340	1,740	1,870	2,060	2,10	2,13	2,20	2,20
Nach Minuten	15	25	30	40	45	50	55	60

* Nur an *einer* Trommel des Stupho abgelesen.

Arbeitsweise: 2 mg Tyrosin wurden mit 0,5 ml NaOBr-Lösung und 1 ml Dinitroreagens versetzt. Die Farbmessung erfolgte in 1,000 cm-Küvette mit Filter S 66 gegen Wasser.

Jedoch lassen sich alle bisher untersuchten Aminosäuren (Phenylalanin, Alanin, Valin, Leucin, Cystin, Prolin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Lysin, Histidin) mit dem Dinitroreagens* durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter Braunfärbung (mit orange-goldenem Unterton, der Pauly-Färbung des Histidins sehr ähnlich) nachweisen.

Wie quantitative Messungen am Glykokoll und Cystin ergaben, folgt die Farbreaktion bei Wasserbadbehandlung dem Beerschen Gesetz. Wenn auch die Dinitroreaktion keineswegs mit der Empfindlichkeit der Ninhydrinfärbung zu konkurrieren vermag, so wirft sie doch ein Licht auf eine in der Proteinchemie immer wieder diskutierte Strukturfrage. Bekanntlich hat E. Abderhalden bei der Entscheidung der Frage, ob im Eiweiß primär Dioxopiperazinstrukturen vorgebildet seien, das m-Dinitrobenzol herangezogen. Abderhalden zeigte nämlich, daß Aminosäuren mit dem Reagens kein Farbprodukt liefern, wohl aber natürliches Eiweiß ebenso wie Dioxopiperazin bei längerem intensivem Kochen. Aus diesen Versuchen auf im Protein vorgebildete Dioxopiperazine zu schließen, scheint nach den eigenen Befunden nicht zulässig, wenn man bedenkt, daß Aminosäuren im Proteinverband sehr viel reaktionsfreudiger sind als freie Aminosäuren. Die einwandfreie Formulierung der Beobachtungen Abderhaldens muß deshalb lauten: Die Farbreaktion wird verursacht durch abgespaltene oder freigelegte Carbonylgruppenträger.

Interesse beansprucht noch die Tatsache, daß die in den letzten Jahren wichtig gewordenen DNP-Aminosäuren ebenfalls mit der Janovsky-Bittóschen Reaktion quantitativ bestimmt werden können, und zwar sehr scharf reproduzierbar. Man löst zu diesem Zwecke die DNP-Aminosäuren in schwach alkalischem Aceton oder besser Methyläthylketon und stufenphotometriert die orangebraune Lösung.

* Unterdessen zeigte es sich, daß man viel bequemer (aus Gründen der Löslichkeit) mit der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure arbeitet.

Nachtrag bei der Korrektur: Die von W. Zimmermann 1935 beschriebene m-Dinitrobenzolreaktion der 17-Ketoide (Z. physiol. Ch. **233**, 257) gehört ebenfalls hierher. Vgl. auch W. Zimmermann, Arzneim.-Forsch. **1**, 396 (1951), u. Dtsch. Med. Wschr. **76**, 1363 (1951).

Literatur.

[1] Glykokoll-Bestimmung nach W. Zimmermann: Z. physiol. Chem. **189**, 4 (1930); vgl. diese Z. **93**, 67 (1933). Vgl. auch E. Abderhalden u. A. Neumann: Z. physiol. Chem. **238**, 177 (1936); S. Klein u. H. Linser: Z. physiol. Chem. **205**, 251 (1932); vgl. diese Z. **93**, 67 (1933); A. R. Patton: J. of Biol. Chem. **108**, 267 (1934). — [2] Janovsky, J. V.: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2158 (1886); **24**, 971 (1891). — [3] v. Bittó, B.: Liebigs Ann. **269**, 377 (1892); vgl. diese Z. **32**, 351 (1893). — [4] Reitzenstein, F., u. G. Stamm: J. prakt. Chem. [2] **81**, 167 (1910). — [5] Fischer, W.: Diese Z. **131**, 192 (1950). — [6] Vgl. die zusammenfassende Arbeit über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Aminosäuren von Th. Wieland, C. Vogelbach u. H.-J. Bielig: Liebigs Ann. **561**, 116 (1948).

Dr. G. Zimmermann, Chemisches Institut der Universität Rostock.

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe.

Über den Einfluß von Zinn auf die Bestimmung von Ascorbinsäure.

Von

Erwin Winter.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. August 1952.)

Bei der Bestimmung von Ascorbinsäure durch Titration mit Dichlorphenolindophenol (Ind.) wird von der Fähigkeit der Ascorbinsäure Gebrauch gemacht, den Farbstoff unter Entfärbung zu reduzieren. Dies hat zur Folge, daß jeder andere Stoff, der Ind. ebenfalls zu reduzieren vermag, eine entsprechende Menge an Ascorbinsäure vortäuschen und dadurch die analytische Bestimmung stören kann. Auch bei Anwesenheit von Zinn(II)-verbindungen mußte eine solche Störung erwartet werden, welche jedoch bisher in der Literatur wenig Beachtung gefunden hat. So geben Tillmans, Hirsch und Jackisch[7] an, daß Sn^{II} bei der Titration von Ascorbinsäure mit Ind. in neutralisiertem Citronensaft keine Störung hervorruft, während andererseits Robinson und Stotz[6] beobachtet haben, daß in der Probe neben Ascorbinsäure anwesendes Sn^{II} teilweise durch Ind. mitti[illegible]iert wird. Diese widersprechenden Angaben veranlaßten uns, die Rolle des zweiwertigen Zinns näher zu untersuchen, da bei dem häufigen Vorkommen von Zinn in Lebensmitteln, welche in verzinnten Dosen gelagert wurden, eine Klärung dieser Frage notwendig erschien.

Methodik.

Bei der Ausführung der Versuche wurde die Sn^{II} enthaltende Probelösung mit Ind. bis zur Rotfärbung bzw. bei p_H-Werten über 5 bis zur Blaufärbung titriert. Die Konzentration an Sn^{II} betrug, wenn nicht anders angegeben, 0,10 mmol/l, was einer zu titrierenden Menge von 4,00 ml an 0,001 n Ind.-Lösung entsprach. Die Titrationswerte wurden im entsprechenden Verhältnis auf diese Ausgangswerte umgerechnet, wenn die Sn^{II}-Konzentration im Versuch nicht genau 0,10 mmol/l betrug. Größere umzurechnende Abweichungen als $\pm$ 0,01 mmol/l kamen nicht vor. Sn^{II} kam als Chlorid, Sulfat oder Oxalat zur Anwendung. Die beiden letztgenannten Verbindungen wurden aus Zinn(II)-hydroxyd hergestellt, welches durch Versetzen einer Zinn(II)-chloridlösung mit Natriumcarbonat erhalten worden war. Einige Versuche wurden auch mit handelsüblichem Sulfat und Oxalat ausgeführt. Die verwendeten Sn^{II}-Stammlösungen enthielten zur Vermeidung von Hydrolyse einen Überschuß an freier Säure, der 10—100 Äquivalente betrug. Gegenüber der im Versuch zugesetzten Menge derselben Säure oder desselben Anions als Salz war die Menge dieses Überschusses meist zu vernachlässigen. Eine Trübung infolge Hydrolyse des Sn^{II}-Salzes trat in den Versuchslösungen auch bei höheren p_H-Werten nicht auf.

Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich stets auf wasserfreie Stoffe und auf das Volumen vor der Titration, welches 20,0 ml betrug. Die verwendeten Chemikalien stammten von E. Merck, Darmstadt, und waren analysenrein, mit Ausnahme von Metaphosphorsäure (Erg. B. 6) und Ascorbinsäure (DAB 6). Besondere Pufferlösungen wurden bei den Versuchen nicht verwendet, um die Anwesenheit fremder Ionen zu vermeiden. Die p_H-Werte wurden durch Zusatz der entsprechenden Säure oder Schwefelsäure bzw. durch Zusatz von Natronlauge eingestellt. Sie wurden mit einer Glaselektrode gemessen. Die Versuchstemperatur betrug 20—25° C.

Um eine vorzeitige Oxydation von Sn^{II} durch den Luftsauerstoff zu verhindern, wurde ein Teil der Versuche in Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt, wobei der verwendete Stickstoff nach Mayer und Ronge[5] von Sauerstoff befreit worden war. Bei Versuchsansätzen, die Ind. nicht zu reduzieren vermochten, bestand keine Gefahr einer Beeinflussung durch Luftsauerstoff, da die Titration nur kurze Zeit in Anspruch nahm. Selbst für die übrigen Versuche war bei raschem Arbeiten ein Fernhalten von Sauerstoff meist nicht notwendig. Die verwendeten Lösungen mußten jedoch durch Auskochen oder Durchleiten von sauerstofffreiem Stickstoff von Sauerstoff befreit werden.

Ergebnisse.

1. *Verschiedene Säuren.* Es zeigte sich zunächst, daß Sn^{II} im allgemeinen nicht in der Lage ist, Ind. zu reduzieren. Tab. 1 faßt die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammen, bei der Zinn(II)-sulfat in Gegenwart verschiedener Säuren bzw. Anionen stets Titrationswerte von 0 ergab. Auch eine erhebliche Erhöhung der Sn^{II}-Konzentration oder eine Veränderung des p_H-Wertes im Bereich von 0—6 hatte hierauf keinen Einfluß. War gleichzeitig Ascorbinsäure anwesend, so wurde in jedem Falle die ihr äquivalente Menge an Ind. reduziert, ohne daß eine Störung durch die Zusätze zu bemerken war. Die weiteren Versuche wurden ohne Zusatz von Ascorbinsäure ausgeführt, da in erster Linie das Verhalten von Sn^{II} gegen Ind. interessierte und von der Ascorbinsäure außer der Reduktion

einer entsprechenden Menge Ind. kein besonderer Einfluß erwartet werden konnte.

2. *Salzsäure und Oxalsäure.* Im Gegensatz zu den oben angeführten Säuren bewirkten Salzsäure und Oxalsäure eine Reduktion von Ind.,

Tabelle 1. *Einfluß verschiedener Anionen.*

$SnSO_4$ mol/l	Säure	Säure mol/l	NaOH-Zusatz	Ind.-Lösung ml 0,001 n	p_H-Wert
0,0001	Schwefelsäure	0,25	0	0,00	0.8
0,0001	,,	0,25	+	0,00	1,2
0,0001	,,	0,25	+	0,00	4,6
0,0001	,,	0,5	0	0,00	0,5
0,0001	,,	1	0	0,00	0,1
0,0001	,,	5	0	0,00	—0,5
0,0001	Salpetersäure	1	0	0,01	0,0
0,0001	,,	1	+	0,01	4,7
0,0001	,,	1	+	0,00	6,2
0,0001	Überchlorsäure	1	0	0,00	0,0
0,0001	,,	1	+	0,00	1,1
0,0001	,,	1	+	0,00	4,9
0,0001	,,	1	+	0,03	6,0
0,0001	,,	4	0	0,02	—0,6
0,0001	Orthophosphorsäure	1	0	0,00	1,2
0,0001	,,	1	+	0,01	4,9
0,0001	,,	1	+	0,00	6,4
0,0001	,,	2	0	0,00	0,5
0,0002	Metaphosphorsäure	(2%)	0	0,01	1,6
0,2363	,,	(2%)	0	0,00	1,6
0,0002	,,	(2%)	+	0,00	2,1
0,0002	,,	(2%)	+	0,01	5,5
0,0001	Essigsäure	1	0	0,00	2,0
0,0001	,,	1	+	0,01	4,7
0,0001	,,	1	+	0,00	6,2
0,0001	,,	10	0	0,00	0,9
0,0001	Weinsäure	1	0	0,00	1,8
0,0001	,,	1	+	0,00	4,4
0,0001	,,	1	+	0,01	6,7
0,0001	,,	2	0	0,00	1,1
0,0001	Citronensäure	1	0	0,01	1,9
0,0001	,,	1	+	0,00	4,6
0,0001	,,	1	+	0,02	6,7

allerdings nur in stark saurer Lösung. Wie aus Kurve I in Abb. 1 hervorgeht, beginnt die Reduktion von Ind. durch Sn^{II} bei Zusatz steigender Mengen von Salzsäure sprunghaft unterhalb eines p_H-Wertes von 0,95 und verläuft sofort quantitativ. Ebenso verhält sich Bromwasserstoffsäure. Sind jedoch außer Wasserstoff-Ionen auch Alkali-Ionen anwesend, so verwischt sich die scharfe Grenze, so daß schon bei p_H-Werten unterhalb von 2—3 eine Reduktion von Ind. stattfinden kann, welche

jedoch zunächst nicht quantitativ ist. Sie wird dies erst bei p_H-Werten um 0,7, wie die Kurven II und III in Abb. 1 zeigen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Zusatz von Oxalsäure an Stelle von Salzsäure, jedoch

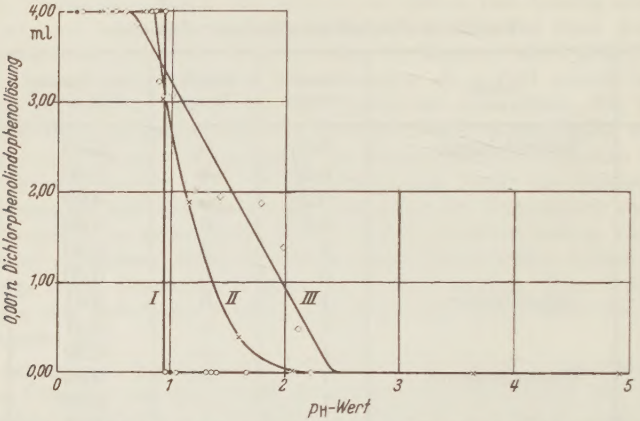


Abb. 1. Einfluß des p_H-Wertes auf die Titration von Zinn(II)-chlorid bei Anwesenheit von Salzsäure. Kurve I: HCl 1—1000 mmol/l (○) sowie HBr 1—1000 mmol/l (•). Kurve II: HCl 500 mmol/l, NaOH 0—500 mmol/l (×). Kurve III. HCl 1—500 mmol/l, NaCl 1000 mmol/l (◇).

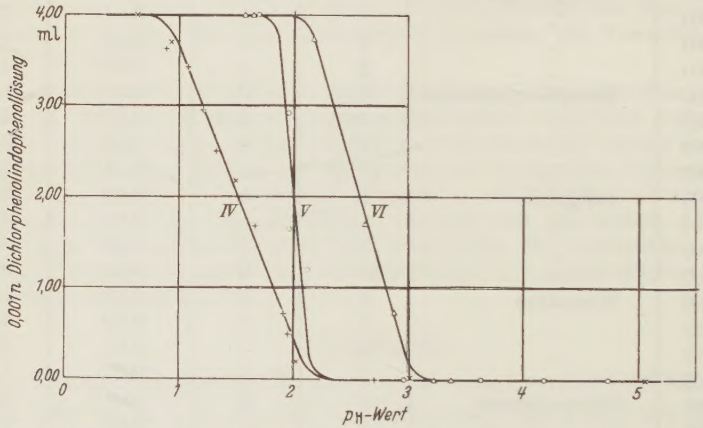


Abb. 2. Einfluß des p_H-Wertes auf die Titration von Zinn(II)-oxalat bei Anwesenheit von Oxalsäure. Kurve IV: $H_2C_2O_4$ 1—500 mmol/l, $Na_2C_2O_4$ 5 mmol/l (+) sowie $K_2C_2O_4$ 1000 mmol/l, H_2SO_4 1—500 mmol/l (×). Kurve V: $H_2C_2O_4$ 100 mmol/l, NaOH 0—200 mmol/l (○). Kurve VI: $H_2C_2O_4$ 50 mmol/l, NaOH 0—100 mmol/l (△).

mit dem Unterschied, daß in Anwesenheit von Alkali-Ionen schon bei p_H-Werten von 3—4 eine teilweise Reduktion von Ind. stattfinden kann, wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist.

Die Reduktionswirkung von Sn^{II} ist von einer Mindestkonzentration an Chlorid bzw. Oxalat abhängig, wie Abb. 3 erkennen läßt. Demnach

ist bei p_H-Werten um 0,5 für Salzsäure eine Konzentration von mindestens 100 mmol/l erforderlich, wobei die Reduktion jedoch erst bei 250 mmol/l quantitativ wird. Dagegen ist bei Oxalsäure nur eine Konzentration von 5 bzw. 30 mmol/l notwendig, so daß Ind. hier bei p_H-Werten um 1,5 schon in Gegenwart von etwa 0,1% Oxalsäure durch Sn^{II} reduziert werden kann.

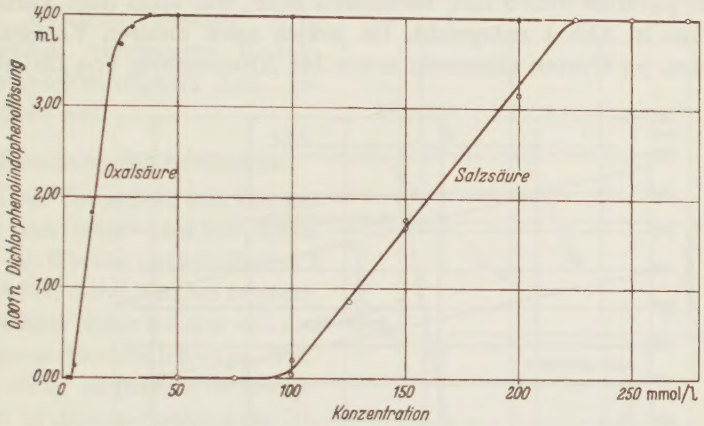


Abb. 3. Einfluß der Salzsäure- und Oxalsäurekonzentration auf die Titration von Zinn(II)-sulfat. Salzsäurekurve: H_2SO_4 2—250 mmol/l, p_H-Wert 0,4—0,6 (o). Oxalsäurekurve: H_2SO_4 2 mmol/l, p_H-Wert 1,4—1,6 (•).

Die störende Wirkung von Chlorid und Oxalat wird durch die Anwesenheit anderer Säuren, z. B. Metaphosphorsäure, nicht aufgehoben. Neben Chlorid anwesende Essigsäure bzw. Acetate verstärken sogar die Störung, indem sie eine Verschiebung der Kurven II und III nach höheren p_H-Werten verursachen.

Einfluß des Redoxpotentials.

Ob zweiwertiges Zinn Ind. zu reduzieren vermag, hängt vom Redoxpotential der beiden Partner ab, wobei vorausgesetzt ist, daß ein Redoxgleichgewicht zustande kommt und genügend rasch erreicht wird. Die Anteilnahme von Wasserstoff-Ionen am Gleichgewicht kommt in einer Abhängigkeit des Redoxpotentials vom jeweiligen p_H-Wert zum Ausdruck. Auch andere Ionen können das Redoxpotential infolge Beteiligung an der potentialbestimmenden Reaktion beeinflussen, vor allem wenn sie zur Komplexbildung mit dem Zentralatom befähigt sind*.

Die Abhängigkeit des Normal-Redoxpotentials von Ind. vom p_H-Wert zeigt die Ind.-Kurve in Abb. 4 nach Messungen von Hall, Preisler

* Die genauen Konzentrationen der gelösten Stoffe wurden bei den folgenden Ausführungen nicht immer berücksichtigt, was in diesem Zusammenhang jedoch keine wesentliche Rolle spielt.

und COHEN[3]. Die Potentialkurve für Ascorbinsäure nach BALL[2] ist ebenfalls eingezeichnet. Für die Zinn-Ionenumladung $Sn^{++} \leftrightharpoons Sn^{4+} + 2e$ ist nur das Normalpotential bei einem p_H-Wert von 0 in salzsaurer Lösung bekannt und als Kreis eingezeichnet. Da alle Redoxsysteme mit einem unterhalb der Ind.-Kurve liegenden Potential Ind. zu reduzieren vermögen, folgt aus diesem Potentialwert, daß Sn^{II} in salzsaurer Lösung bei einem p_H-Wert von 0 Ind. reduzieren muß, was auch dem Verlauf der Kurven in Abb. 1 entspricht. Da jedoch nach unseren Versuchen bei höheren p_H-Werten allgemein sowie bei Abwesenheit von Chlorid-

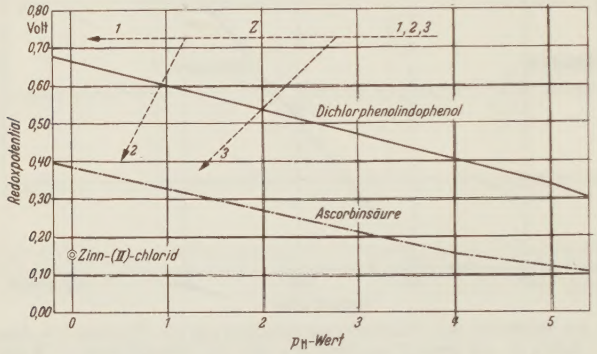


Abb. 4. Einfluß des p_H-Wertes auf das Redoxpotential. Kurve *Z* siehe Text.

oder Oxalat-Ionen auch bei einem p_H-Wert von 0 keine Reduktion von Ind. stattfindet, muß angenommen werden, daß in diesen Fällen die Kurve für die Zinn-Ionenumladung oberhalb der Ind.-Kurve verläuft, wie durch die Kurve Z 1 schematisch angedeutet wurde. Zinn(II)-verbindungen wären demnach in diesem Gebiet nicht als Reduktionsmittel im üblichen Sinne anzusehen.

Wenn das Potential der Zinn-Ionenumladung durch die Anwesenheit von Salzsäure oder Oxalsäure so stark herabgesetzt wird, daß die Ind.-Kurve unterschritten und Ind. reduziert wird, so muß dies auf die Bildung nur im sauren Gebiet beständiger Zinnchlorid- bzw. Zinnoxalat-Komplexverbindungen zurückgeführt werden, in welchen die oxydierte Stufe eine hohe Komplexaffinität besitzt. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen kamen auch ALLISON, HARTUNG und HEYMANN[1] bei Versuchen an Zinnchlorid-Konzentrationsketten. Als potentialbestimmender Vorgang wäre dann z. B. für Salzsäure: $SnCl_4^{--} + 2\,Cl^- \leftrightharpoons SnCl_6^{--} + 2e$ anzunehmen. Die Kurve Z 2 zeigt einen für diesen Fall zu erwartenden Verlauf, wobei der Knickpunkt dem beginnenden Komplexeinfluß, der Schnittpunkt mit der Ind.-Kurve dem sprunghaften Verlauf der Kurven in Abb. 1 zuzuordnen wäre. Entsprechendes gilt bei Kurve Z 3 für Oxalsäure.

Die Kurve I in Abb. 1 entspricht somit dem Verhalten, das an dem erwähnten Schnittpunkt theoretisch für eine einfache, reversible Reaktion zu erwarten ist. Der flachere Verlauf der Kurven II und III sowie der Kurven in Abb. 2 dürfte durch Nebenreaktionen infolge Beteiligung von Alkali-Ionen an der Komplexbildung verursacht sein. Aus demselben Grunde lassen sich diese Kurven auch nicht so genau reproduzieren wie die Kurve I, außerdem tritt gelegentlich im Übergangsgebiet dieser Kurven „ziehende Titration", d. h. erheblich verringerte Reduktionsgeschwindigkeit Ind. gegenüber auf.

Zersetzung des Farbstoffes.

Nach Versuchen von Lauersen und Orth[4] wird Ind. schon bei p_H-Werten unterhalb von 3 merklich durch Säuren zersetzt. Es schien daher bei den von uns angewandten niedrigen p_H-Werten nötig, zu prüfen, ob der gerade in diesem Gebiet beim Titrieren eintretende Verbrauch an Ind. durch Zersetzungsvorgänge beeinflußt wird. 20 ml der zu untersuchenden Lösung wurden hierzu mit 0,20 ml 0,001 n Ind.-Lösung versetzt und die Zeit bis zum Verschwinden der Rotfärbung wurde gemessen. Untersucht wurden 1-molare Lösungen verschiedener Säuren, welche durch Zusatz von Natronlauge auf höhere p_H-Werte gebracht wurden. Niedrigere p_H-Werte wurden entweder durch Erhöhung der Säurekonzentration oder durch Zusatz von Schwefelsäure erzielt, wobei unter 0 liegende p_H-Werte errechnet wurden. Da Ind. sehr empfindlich gegen freies Chlor ist, mußten bei diesen Versuchen die in der verwendeten Salzsäure und Überchlorsäure meist vorhandenen Spuren von Chlor durch Behandeln mit Zink entfernt werden.

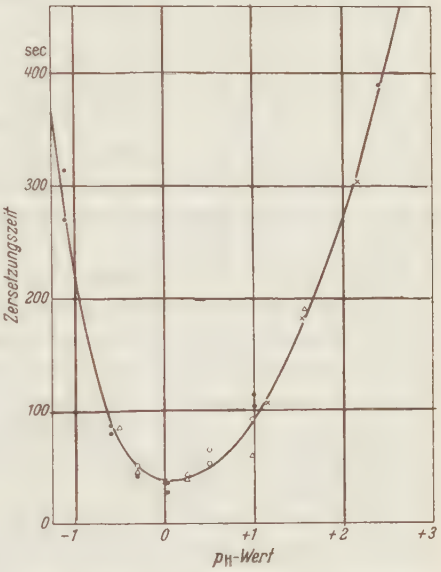


Abb. 5. Einfluß des p_H-Wertes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Dichlorphenolindophenol. HCl (•), H_2SO_4 (△), H_3PO_4 (×), $HClO_4$ (○).

Wie Abb. 5 zeigt, ergab sich bei den Versuchen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Farbstoffes nur vom p_H-Wert und nicht von der Art der anwesenden Säure abhängig ist. Auch bei p_H-Werten über 3 wurde Ind. noch merklich zersetzt und der Anstieg der Kurve setzte sich bis über 5000 sec fort. Nach Durchlaufen eines Minimums von 40 sec bei p_H-Werten um 0 erfolgte bei tieferen p_H-Werten wieder ein Anstieg, der bei

den konzentrierten Säuren ebenfalls bis zu Werten über 5000 sec führte.

Beim Titrationsvorgang hat das überschüssige Ind. erst nach Beendigung der Titration Gelegenheit, sich zu zersetzen, da der Farbstoff während der Titration durch die rascher verlaufende Reduktion sofort verschwindet. In biologischen Proben wird bei der Titration von Ascorbinsäure mit Ind. im allgemeinen eine Wartezeit von 15—20 sec eingehalten, um den Endpunkt durch Bestehenbleiben der Farbe sicher zu erkennen. Bei reinen Lösungen und bei den vorstehenden Versuchen mit Sn^{II} genügten schon 5—10 sec, so daß nach Abb. 5 bei entsprechender Vorsicht auch bei p_H-Werten von 0 und darunter fehlerfreie Titrationen ausgeführt werden konnten. Bei üblichen Ascorbinsäuretitrationen erscheint die Einhaltung einer unteren p_H-Grenze von 1 zweckmäßig. An dieser würde nach Abb. 5 in 15—20 sec nur ein Bruchteil des überschüssigen Farbstoffes zerstört werden, der vom Auge kaum noch als Verschwinden der Farbe registriert werden kann.

Die Ergebnisse von Lauerson und Orth bei Anwesenheit eines großen Ind.-Überschusses und für längere Beobachtungszeiten sind daher zwar bei der photometrischen Ascorbinsäurebestimmung zu beachten, lassen sich jedoch nicht unmittelbar auf die Ascorbinsäuretitration übertragen. Es ist infolgedessen nicht notwendig, die bei der Extraktion mit 2%iger Metaphosphorsäure oder 1%iger Oxalsäure sich ergebenden p_H-Werte von etwa 1,7 vor der Titration mit Ind. allgemein durch Zusatz von Pufferlösungen zu erhöhen.

Anwendungen.

1. *Ascorbinsäureanalyse.* Die Anwesenheit von Zinn stört nach den vorstehenden Ergebnissen die Titration von Ascorbinsäure mit Ind. im allgemeinen nicht. Bei Gegenwart von Salzsäure bzw. Chloriden in Mengen über 100 mmol/l (entsprechend 0,5% Natriumchlorid) muß jedoch der p_H-Wert über 3, bei Gegenwart von Oxalsäure oder Oxalaten in Mengen über 5 mmol/l (entsprechend 0,05% Oxalsäure) über 4 liegen, was durch Zusatz einer entsprechenden Pufferlösung unmittelbar vor der Titration erreicht werden kann. Wird jedoch der störende Einfluß des meist gleichzeitig mit dem Zinn anwesenden Eisens durch Oxydation nach Winter[8] ausgeschaltet, so verschwindet zugleich auch die Störung durch Sn^{II}, da dieses hierbei ebenfalls sofort oxydiert wird.

Die oben erwähnten Versuche von Robinson und Stotz[6] waren in Anwesenheit von Metaphosphorsäure, Schwefelsäure und Natriumacetat ausgeführt worden, so daß hier nach unseren Ergebnissen keine Reduktionswirkung des Zinns auf Ind. erwartet werden konnte. Die gegenteiligen Befunde der Autoren sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß sie stark salzsaure Zinn(II)-chloridlösungen verwendeten, wodurch der Chloridgehalt ihrer Versuchsproben zu hoch wurde.

2. *Zinnanalyse.* Die Tatsache, daß Ind. je nach Art der anwesenden Komplexbildner und der Höhe des p_H-Wertes durch Sn^{II} quantitativ reduziert wird, läßt sich zur titrimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Zinn neben anderen Metallen verwerten, worüber in einer weiteren Mitteilung berichtet werden soll

3. *Herstellung eines p_H-Standards.* Es wurde versucht, den sehr genau reproduzierbaren Verlauf der Kurve I in Abb. 1 zur Herstellung eines p_H-Standards zu verwenden. Fügt man zu 10—20 ml Wasser je 1 Tropfen einer 10%igen salzsauren Zinn(II)-chloridlösung sowie einer 0,1%igen Ind.-Lösung und versetzt mit 0,1 n bis 0,2 n Salzsäure bis eben zur Entfärbung, so sollte die Lösung einen p_H-Wert von 0,95 besitzen. Bei der Ausführung dieses Versuches wurden p_H-Werte von 1,03, 0,68, 0,88, 1,29, 1,00, im Mittel 0,96 erhalten. Der p_H-Standard besaß demnach den erwarteten Wert, die Streuung war jedoch sehr groß, da das Auge den Farbumschlag von Rot nach Farblos schwer zu erkennen vermag. Durch photometrische Messung ist eine Verbesserung möglich, so daß die gute Reproduzierbarkeit der erwähnten Kurve ($\pm$ 0,01 p_H-Einheiten) ausgenutzt werden kann. Ein Erreichen des Umschlagspunktes vom sauren Gebiet her war ebenso wie eine Pufferung infolge der erwähnten Empfindlichkeit der Reaktion gegen Alkali-Ionen nicht durchführbar.

Zusammenfassung.

1. Zinn(II)-verbindungen reduzieren bei niedrigen p_H-Werten in Anwesenheit von Salzsäure oder Oxalsäure Dichlorphenolindophenol ähnlich wie Ascorbinsäure und stören deren titrimetrische Bestimmung. Die Störung kann durch Erhöhung des p_H-Wertes über 3 bzw. 4 beseitigt werden. Andere Säuren verursachen keine Störung.

2. Als Ursache der Störung wurde die Bildung in saurer Lösung beständiger Komplexverbindungen des Zinnchlorids bzw. Zinnoxalats erkannt, durch welche das Potential der Zinn-Ionenumladung stark erniedrigt wird.

3. Die Zersetzbarkeit von Dichlorphenolindophenol durch verschiedene Säuren wurde näher untersucht und festgestellt, daß sie nur vom p_H-Wert abhängt. Dieser soll bei der Titration von Ascorbinsäure nicht unter 1 betragen.

Literatur.

[1] Allison, L., E. Hartung and E. Heymann: J. physic. Chem. **44**, 1033 (1940). — [2] Ball, E.: J. of Biol. Chem. **118**, 219 (1937). — [3] Hall, W., P. Preisler und B. Cohen: Publ. Health Rep. Suppl. **71** (1928). — [4] Lauersen, F., u. W. Orth: Vit. u. Horm. **4**, 62 (1943). — [5] Meyer F., u. G. Ronge: Angew. Chem. **52**, 637 (1939). — [6] Robinson, W., and E. Stotz: J. of Biol. Chem. **160**, 217 (1945). — [7] Tillmans, J., P. Hirsch u. J. Jackisch: Z. Unters. Lebensmitt. **63**, 241 (1932). — [8] Winter, E.: Diese Z. **134**, 401 (1951).

Dr. E. Winter, Karlsruhe, Kaiserstraße 12.

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Fa. A. Zankl Söhne,
Farben- und Lackwerke, Graz-Gösting.

Über die Komplexontitration von Blei neben anderen Metallen und deren Summenbestimmung.

Von
H. Flaschka und F. Huditz.

(Eingegangen am 22. September 1952.)

Die Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon[1]) bildet mit zahlreichen mehrwertigen Kationen in schwach saurem bis alkalischem Medium stabile, leichtlösliche Komplexe. Die Komplexbildung erfolgt, ausgenommen das Chrom (III)[2], praktisch momentan und in streng stöchiometrischem Verhältnis. Unter Verwendung geeigneter Metallindicatoren läßt sich eine ganze Reihe von Kationen titrieren. Die nur geringe Spezifität des Komplexons schien seine Anwendung anfangs hauptsächlich auf die Bestimmung der Wasserhärte zu beschränken. Im Laufe zahlreicher, weiterer Untersuchungen erwies sich aber gerade die mangelnde Spezifität als ein gewisser Vorteil. Einmal hat man im Komplexon ein ziemlich universell wirksames Maskierungsmittel, das neuartige Trennungen und Nachweise[2] erlaubt. Zum anderen kann man zahlreiche Kationen auf übliche Art fällen und sie dann nach Auflösen der Niederschläge mit Komplexon titrieren. Hierbei bedarf man dann für eine ganze Reihe von Metallionen nur ein und derselben Maßlösung, die obendrein praktisch absolut titerkonstant[3] ist und durch direkte Einwaage hergestellt werden kann.

Verwendet man aber zugleich mit dem Komplexon noch andere Maskierungsmittel, so eröffnen sich weitere Möglichkeiten, die auf einer Steigerung der Selektivität beruhen. Schon Biedermann und Schwarzenbach[4] haben darauf verwiesen, daß sich Calcium und/oder Magnesium neben einer Reihe von Schwermetallen titrieren lassen, wenn man letztere mit Cyan maskiert. Auf dieser Maskierung beruht auch die Ausschaltung der von Eisen, Kupfer und Mangan herrührenden Störung des Indicatorumschlages bei der Wasserhärtebestimmung[5].

Flaschka[6] hat gezeigt, daß man Blei in Gegenwart von Tartrat-Ion bei p_H 8—10 direkt gegen Eriochromschwarz T titrieren kann. Diese seinerzeit nur für den Mikromaßstab erprobte Möglichkeit läßt sich ohne weiteres auch bei Makrotitrationen verwenden. Blei reagiert unter den gegebenen Umständen nicht mit Cyanion. Wohl aber werden zahlreiche

andere Schwermetallionen in komplexe Cyanide übergeführt, die gegenüber Komplexon und auch gegen die bei der Titration gebrauchten Indicatoren Murexid und Eriochromschwarz T inaktiv sind. Man kann auf diese Art Blei neben Kupfer, Cadmium, Zink, Kobalt, Nickel und Quecksilber titrieren. Für eine einfache Mikroschnellbestimmung von Blei in Zinkweiß wurde von diesem Prinzip bereits erfolgreich Gebrauch gemacht[7].

Das Verfahren leistet aber noch mehr. Man kann in einem aliquoten Teil der Probe z. B. die Summe von Pb-Co gegen Murexid titrieren. In einem 2. Teil der Probe ermittelt man nach Zugabe von Tartrat und Cyanid den Bleigehalt durch Titration gegen Eriochromschwarz T. Das Kobalt ergibt sich aus der Differenz. Bei der Kombination Pb-Cu verfährt man ebenso. Die Summen Pb-Zn, Pb-Cd und Pb-Hg lassen sich gegen Eriochromschwarz T ermitteln. Diese Möglichkeiten können bei der Analyse von Legierungen nutzbringend verwertet werden.

Natürlich kann man auch die Summe mehrerer Bestandteile bestimmen. Eine Möglichkeit wäre z. B. folgende: Pb-Cu-Zn. In einem Teil der Probe titriert man die Summe. Die austitrierte Lösung wird angesäuert, wodurch die Komplexe zerstört werden, und nunmehr bestimmt man das Kupfer jodometrisch. In einem 2. Teil der Probe titriert man das Blei nach Zugabe von Cyan und errechnet das Zink aus der Differenz.

Differenzbildungen bei Analysen bergen immer eine gewisse Fehlermöglichkeit in sich. Wegen der überaus scharfen und leicht zu erkennenden Indicatorumschläge ist diese jedoch hier stark gemindert. Naturgemäß ist bei solchen Analysen die Übereinstimmung zwischen gefundenen und errechneten Werten dann am günstigsten, wenn der in geringerer Menge vorhandene Bestandteil direkt bestimmt wird. In unserem Falle sind also die Werte für das Begleitmetall bei geringen Bleigehalten am besten (prozentuale Fehler!). Wesentlich für die Genauigkeit der Analyse ist auch, daß das Blei mit seinem hohen Äquivalentgewicht direkt bestimmt wird.

Außer den angeführten Paarungen wurde auch versucht, Blei in Gegenwart von Eisen und Mangan zu bestimmen. Bei größeren Mengen an Begleitmetall verliefen die Versuche erfolglos. Nach Zugabe von Cyan fielen schwerlösliche Niederschläge aus. Überdies stören größere Mengen von Eisen(III) nach der Überführung ins Cyanoferrat(III)-Ion durch Oxydation des Eriochromschwarz T.

Es muß noch darauf verwiesen werden, daß bei der vorgeschlagenen Methodik vorhandenes Calcium und/oder Magnesium mittitriert werden. Es lassen sich aber die Schwermetalle mittels einer Sulfidlösung unter Verwendung von Thioacetamid sehr leicht und sauber abtrennen. Die Summen- und Bleititrationen können dann in einer Auflösung der Sulfidniederschläge nach Verkochen oder Oxydation des Sulfidschwefels

durchgeführt werden. Über den großen Vorteil des Thioacetamids gegenüber gasförmigem Schwefelwasserstoff, gerade bei der Fällung von Kationen der Ammonsulfidgruppe, wurde jüngst berichtet[8].

Experimentelles.

Lösungen und Reagenzien.

Die verwendeten Metallsalzlösungen wurden durch Auflösen von p.a.-Präparaten in Wofatitwasser hergestellt. Ihr Gehalt wurde aus der Einwaage berechnet oder nach bekannten Verfahren gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt.

0,100 m Komplexonlösung. 37,22 g Dinatrium-Äthylendiamintetraacetat-Dihydrat werden in Wofatitwasser zu 1 l gelöst. (Komplexon III der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz; Dinatriumversenat der Fa. Bersworth Chem. Corp., Framingham, Mass. USA*.)

Aus dieser Stammlösung wurden Lösungen geringerer Konzentration durch passendes Verdünnen hergestellt.

Puffer. 13,5 g Ammoniumchlorid p.a. und 88 ml konzentriertes Ammoniak werden mit Wofatitwasser zu 250 ml gelöst.

Indicatoren. Eriochromschwarz T bzw. Murexid werden mit Natriumchlorid p.a. in einem Verhältnis von 1:300 zu einem staubfeinen Pulver verrieben. Die Indicatoren sind so unbegrenzt haltbar. Das Pulver löst sich beim Eintragen in die Titrationslösung sofort auf.

Methylrot, 0,02%ig in Alkohol. Weinsäure fest p.a. Kaliumcyanid fest p.a. Natriumacetat fest p.a. Magnesiumkomplexon MgK_2Y p.a., fest (Fa. Siegfried). Ammoniak verdünnt ca. 3 n p.a.

Besonders für das Arbeiten mit kleinen Mengen und verdünnten Lösungen soll man den Reagenzien einige Aufmerksamkeit schenken. Nur zu oft löst sich aus den Vorratsgefäßen Calcium und Magnesium in nicht zu vernachlässigenden Mengen heraus. Kaliumcyanid soll, wenn man eine Spatelspitze davon löst, nach Zugabe von Puffer und Eriochromschwarz T keine Rotfärbung der Lösung zeigen. Auch beim verwendeten Ammoniak ist eine Prüfung angebracht. Für besonders genaue Titrationen im Mikromaßstab empfiehlt es sich, den Ammoniak in einer Kunststoffflasche zu verwahren, was auch für verdünnte Maßlösungen (0,01—0,001 m) anzuraten ist.

Arbeitsvorschriften.

Blei — Kupfer.

Summentitration. Die saure Probelösung wird mit Weinsäure und tropfenweise mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis eine tiefblaue Färbung erreicht ist; über der Lösung soll ein leichter Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar sein. Nun verdünnt man die Lösung stark, versetzt mit Murexidindicator und titriert mit 0,1—0,01 m Komplexonlösung bis zum Umschlag von Gelb nach leuchtend Violett.

Bleititration. In einen 2. aliquoten Teil der Probe trägt man Weinsäure ein und neutralisiert mit verdünntem Ammoniak. Anschließend gibt man unter Rühren festes Kaliumcyanid bis zur Entfärbung zu. Dann versetzt man mit 10—15 ml Puffer und Eriochromschwarz T bis zum Erscheinen einer deutlichen Rotfärbung und titriert mit Komplexon bis zum Umschlag nach rein Blau. Der letzte rote Stich

* Die Versuche wurden zum Teil mit einem p.a.-Präparat der Bersworth Corp., zum Teil mit einem von uns weiter gereinigten technischen „Trilon BS" der BASF, Ludwigshafen, angestellt. Den beiden genannten Firmen sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit auf das herzlichste gedankt.

muß aus der Lösung verschwunden sein. Der Umschlag erfolgt sehr scharf, und man kann gegen Ende mit Tropfenbrüchen arbeiten.

Blei — Nickel.

Summentitration. Man verfährt wie bei Pb-Cu angegeben, gibt aber nach Überführung des gesamten Nickels in den Tetraminkomplex noch etwa 5 ml 3 n Ammoniak zu.

Bleititration. Die Probe wird wie bei Pb-Cu behandelt. Zu beachten ist, daß hier keine farblose Lösung resultiert, sondern eine in ihrer Stärke von der anwesenden Nickelmenge abhängige Gelbfärbung bestehen bleibt, die vom gebildeten Nickeltetracyanid herrührt. Der Indicatorumschlag erfolgt demnach nicht nach rein Blau, sondern nach mehr oder weniger Grünblau.

Blei — Kobalt.

Summentitration. Die schwach saure Probelösung wird mit einigen Spatelspitzen voll festen Natriumacetats und mit Murexidindicator versetzt. Unter gutem Schütteln tropft man nun verdünntes Ammoniak zu, bis die anfänglich rote Farbe nach Gelb umschlägt. Nach Zugabe weiterer 5—6 Tropfen Ammoniak wird stark verdünnt und mit Komplexon auf Violett titriert.

Bleititration. Diese wird in einem aliquoten Teil der Probe wie bei Nickel beschrieben ausgeführt.

Blei — Zink.

Summentitration. Die saure Probe wird mit Weinsäure und etwas Methylrotindicator versetzt und mit verdünntem Ammoniak auf Gelb gebracht. Nun fügt man 10—15 ml Puffer sowie Eriochromschwarz T zu und titriert mit Komplexon auf Blau. Vom Methylrot soll man nur eben so viel nehmen, als zur Durchführung der Neutralisation nötig ist. Hat man zu viel Methylrot in die Lösung gebracht, dann erfolgt später der Umschlag von Eriochromschwarz T nicht nach Blau, sondern nach Smaragdgrün. Dies ist für das Resultat belanglos, muß aber gegebenenfalls beachtet werden.

Bleititration. Ein aliquoter Teil der Probe wird mit Weinsäure behandelt und mit verdünntem Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert. Nach Zugabe von 10—15 ml Puffer trägt man einige Spatelspitzen festes Kaliumcyanid ein und titriert gegen Eriochromschwarz T auf Blau.

Blei — Cadmium.

Die Arbeitsweise ist genau die gleiche, wie bei Pb-Zn beschrieben. Zur Maskierung des Cadmiums bei der Bleititration ist aber ein sehr großer Überschuß von Kaliumcyanid nötig (mehrere Gramm). Bei höheren Cadmiumkonzentrationen schleppt der Umschlag ein wenig.

Blei — Quecksilber.

Summentitration. Um die Bildung eines unlöslichen Niederschlages zu vermeiden, wenn die Probe alkalisch gemacht wird, muß man außer Weinsäure auch noch Magnesiumkomplexon (K_2MgY) zugeben. Hierdurch wird das Quecksilber (und auch Blei?) als Komplexonat gebunden, während die äquivalente Menge Magnesium in Freiheit gesetzt wird. Dieses Magnesium titriert man gegen Eriochromschwarz T. Sonst ist die Arbeitsweise die gleiche wie bei Pb-Zn. Steht festes Magnesiumsalz nicht zur Verfügung, so kann man auch eine eben austitrierte Magnesium- oder besser noch Zinklösung verwenden. Auf jeden Fall muß die zugefügte Menge Magnesium- bzw. Zinkkomplexonat dem anwesenden Quecksilber mindestens äquivalent sein, ein Überschuß schadet nicht.

Bleititration. Bei der Ermittlung des Bleigehaltes verfährt man in einem aliquoten Teil der Probe wie bei Pb-Zn angegeben. Die Beigabe von Magnesiumkomplexon entfällt.

Berechnung.

Die Berechnug der Analysen geht von der Tatsache aus, daß stets 1 Mol Komplexon 1 Grammatom eines mehrwertigen Metalles äquivalent ist.

Über die mit diesen Arbeitsvorschriften an Metallsalzlösungen bekannten Gehaltes erhaltenen Werte informieren die nachstehenden Tabellen. Für Blei — Kupfer und Blei — Zink sind ausführlich auch die

Tabelle 1. *Blei — Zink.*

Blei in mg			ml 0,01 m Komplexon-Lösung		
gegeben	gefunden	Δ mg	gegeben	gefunden	Δ ml
1,92	1,96	+ 0,04	0,925	0,945	+ 0,02
2,40	2,46	+ 0,06	1,160	1,185	+ 0,025
4,80	4,85	+ 0,05	2,32	2,34	+ 0,02
16,0	15,9	— 0,1	7,72	7,69	— 0,03
38,7	38,9	+ 0,1	18,65	18,75	+ 0,10
86,4	86,9	+ 0,5	41,65	41,90	+ 0,25
Zink in mg			ml 0,01 m Komplexon-Lösung		
gegeben	gefunden	Δ mg	gegeben	gefunden	ml
56,7	56,9	+ 0,2	86,9	86,2	+ 0,30
31,5	31,2	— 0,3	48,10	47,64	— 0,46
22,6	22,5	— 0,1	34,70	34,55	— 0,15
12,6	12,5	— 0,1	18,0	19,17	— 0,13
6,29	6,29	± 0,0	8,76	8,76	± 0,0
2,52	2,70	+ 0,18	3,86	4,14	+ 0,28

Tabelle 2. *Blei — Kupfer.*

mg Blei			ml 0,01 m Komplexon-Lösung		
gegeben	gefunden	Δ mg	gegeben	gefunden	Δ ml
1,85	1,56	— 0,29	0,89	0,75	— 0,14
4,78	4,82	+ 0,04	2,30	2,32	+ 0,02
12,5	12,5	± 0,0	6,02	6,02	± 0,00
31,2	31,2	± 0,0	15,05	15,05	± 0,00
78,0	78,0	± 0,0	37,60	37,60	± 0,00
mg Kupfer			ml 0,01 mKomplexon-Lösung		
gegeben	gefunden	Δ mg	gegeben	gefunden	Δ ml
113,9	114,2	+ 0,3	17,90	17,95	+ 0,05
76,0	76,3	+ 0,3	11,95	12,00	+ 0,05
9,57	9,57	± 0,00	1,51	1,51	± 0,00
5,11	5,13	+ 0,02	jodometrisch bestimmt		
1,28	1,28	± 0,00	jodometrisch bestimmt		

berechneten und gefundenen Verbrauche an 0,01 m Komplexonlösung mitgeteilt. Man ersieht daraus, daß abgesehen von den immer vorkommenden „Herausfallern" mit den üblichen Differenzen aus Ablese-, Büretten- und Tropfenfehlern zu rechnen ist. Diese liegen bei den anderen Systemen in der gleichen Höhe, so daß von der Angabe dieser Spalten zwecks Platzersparnis Abstand genommen wurde.

Tabelle 3. *Blei — Nickel.*

mg Blei			mg Nickel		
gegeben	gefunden	Δ mg	gegeben	gefunden	Δ mg
4,77	4,74	— 0,03	39,8	39,7	— 0,1
10,5	10,4	— 0,1	398,0	398,3	+ 0,3
13,4	13,4	± 0,0	99,5	99,7	+ 0,2
21,0	21,1	+ 0,1	199,0	198,2	— 0,2
25,0	25,0	+ 0,0	398,0	397,2	— 0,8

Tabelle 4. *Blei — Kobalt.*

mg Blei			mg Kobalt		
gegeben	gefunden	Δ mg	gegeben	gefunden	Δ mg
5,16	5,20	+ 0,04	256,0	255,7	— 0,3
12,3	12,2	— 0,1	120,1	120,4	+ 0,3
21,6	21,2	— 0,4	179,2	169,2	— 1,0
33,1	33,3	+ 0,2	89,6	89,9	+ 0,3
60,0	60,3	+ 0,3	7,66	7,58	— 0,08

Tabelle 5. *Blei — Cadmium.*

mg Blei			mg Cadmium		
gegeben	gefunden	Δ mg	gegeben	gefunden	Δ mg
5,16	5,22	+ 0,06	36,0	35,5	— 0,5
10,32	10,28	— 0,04	28,1	28,4	+ 0,3
21,7	21,7	± 0,0	22,5	22,4	— 0,1
31,0	31,1	+ 0,1	7,88	7,80	— 0,08
56,9	56,7	— 0,2	3,38	3,44	+ 0,06

Tabelle 6. *Blei — Quecksilber.*

mg Blei			mg Quecksilber		
gegeben	gefunden	Δ mg	gegeben	gefunden	Δ mg
4,40	4,36	— 0,04	100,5	100,0	— 0,5
10,32	10,38	+ 0,06	80,4	80,6	+ 0,2
18,1	18,0	— 0,1	60,3	60,3	± 0,0
30,0	30,2	+ 0,2	38,2	37,9	— 0,3
55,3	55,1	— 0,2	16,1	16,1	± 0,0

Zusammenfassung.

Es wird über die direkte Titration von Blei neben Cu, Cd, Zn, Ni, Co und Hg, die durch Cyan maskiert werden, berichtet. Man kann auch Paare, wie z. B. Pb-Cu, Pb-Zn usw. ohne Cyanzusatz als Summe titrieren und nach einer Bleibestimmung in einem aliquoten Probeanteil das Begleitmetall aus der Differenz errechnen. Über die guten Resultate, die man nach diesem, für die Analyse von Legierungen wertvollen Verfahren erhält, geben zahlreiche Belege Aufschluß.

Literatur.

[1] Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz. — [2] Přibil, R.: Chem. Listy **45**, 57 (1951); vgl. diese Z. **137**, 218 (1952). — [3] Götz, C. A., T. C. Loomis u. H. Diehl: Anal. Chemistry **22**, 798 (1950); vgl. diese Z. **132**, 442 (1951). — [4] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chemia **2**, 56 (1948). — [5] Flaschka, H.: Fette und Seifen **51**, 26 (1952). — [6] Flaschka, H.: Mikrochemie **39**, 315 (1952). — [7] Flaschka, H.: Fette und Seifen **54**, 267 (1952). — [8] Flaschka, H.: diese Z. **137**, 107 (1952).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem anorganisch-analytischen Forschungslaboratorium
der Chemischen Werke Albert.

Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. IV.

Die Bestimmung von Trimetaphosphat neben anderen Phosphaten — Kritische Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Trennung mit Bariumchlorid*.

Von
W. Dewald und H. Schmidt.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 11. August 1952.)

Zur Bestimmung von Trimetaphosphat neben allen übrigen Phosphaten wird meist die Leichtlöslichkeit des Bariumtrimetaphosphats angewandt. Wurzschmitt und Schuhknecht[1] weisen Trimetaphosphat nach, indem sie die zu untersuchende phenolphthaleinalkalische Lösung mit 0,1 n Säure ansäuern, bis sie gerade farblos ist. Darauf geben sie Bariumchloridlösung zu und erhitzen zum Sieden. Dabei sollen sich alle übrigen Phosphate außer Trimetaphosphat als Bariumsalze abscheiden, so daß im Filtrat Trimetaphosphat nach Hydrolyse zu Orthophosphat mit Ammoniummolybdat nachgewiesen werden kann.

* III. Mitteilung siehe diese Z. **134**, 245 (1951).

Jones[2] bestimmt „Hexa"- und Trimetaphosphat in einem Arbeitsgang, indem er aus der schwach salzsauren Lösung Hexametaphosphat mit Bariumchloridlösung ausfällt. Das Filtrat der Hexametaphosphatfällung versetzt er mit 1 n NaOH-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung von Phenolphthalein, um alle übrigen Phosphate außer Trimetaphosphat auszufällen. Der P_2O_5-Gehalt des Filtrats wird dem Gehalt der Probe an Trimetaphosphat-P_2O_5 gleichgesetzt.

Die von Jones angegebenen Analysenergebnisse sprechen nicht für eine große Genauigkeit seiner Methode. Es erschien daher angebracht, diese einer Nachprüfung zu unterziehen.

Zunächst wurden einige Proben von Natriumtrimetaphosphat nach verschiedenen Vorschriften hergestellt.

I. $NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$ wurde erst schwach und dann allmählich immer höher und schließlich auf 230°, anschließend 18 Std lang auf 530° erhitzt.

II. Die ebenso behandelte Substanz wurde, statt auf 530°, 18 Std lang auf 600° erhitzt.

III. Substanz I wurde 18 Std lang bei 450° nachgetempert.

IV. Substanz II wurde 18 Std lang bei 450° nachgetempert.

V. Substanz I wurde 5 Tage lang bei 500° nachgetempert.

VI. Substanz II wurde 5 Tage lang bei 500° nachgetempert.

VII. Substanz I wurde in Wasser gelöst, filtriert und mit Alkohol wieder ausgefällt. Die lufttrockene Substanz erwies sich nicht als wasserfrei, wie es nach den Ausführungen von Karbe und Jander[3] sowie Beans und Kiel[4] zu erwarten wäre. Das Molverhältnis $H_2O : (NaPO_3)_3$* wurde zu 0,718 : 1 gefunden. Auch nach mehrmonatigem Stehen über P_2O_5 betrug dieses Molverhältnis noch 0,698 : 1 (Hexahydrat hatte nach 9tägigem Stehen über P_2O_5 das Molverhältnis 0,435 : 1), nach 45stündigem Erhitzen auf 105° C 0,623$_5$: 1, während nach 36stündigem Erhitzen von Hexahydrat auf 100° alles Kristallwasser bis auf einen kleinen Rest (Molverhältnis 0,062 : 1) entfernt worden war.

Das führte uns zu der Überzeugung, daß in dem mit Alkohol umgefällten Produkt ein beträchtlicher Anteil in Form des Monohydrats vorlag, das sich nach Thilo[5] nicht so leicht wie das Hexahydrat und nur unter Zersetzung entwassern läßt.

VIII. Von Substanz I wurde eine a) heiß, b) kalt gesättigte wäßrige Lösung hergestellt, die an der Luft bzw. im Vakuum innerhalb mehrerer Tage bei Zimmertemperatur eingedunstet wurde. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, nur ganz kurz zwischen Filtrierpapier getrocknet und noch alkoholfeucht fest verschlossen aufbewahrt. Wie die Analyse zeigt, lag das an der Luft sehr schnell verwitternde Hexahydrat vor. Da der Wassergehalt und der Gehalt an anhaftendem Alkohol nicht völlig einheitlich waren und daher aus der jeweiligen Einwaage keine genauen Schlüsse auf den Trimetaphosphatgehalt gezogen werden konnten, wurde zu jeder untersuchten wäßrigen Lösung der Substanzen eine besondere P_2O_5-Bestimmung durchgeführt. Wie sich nachträglich zeigte, verhielten sich die Substanzen a) und b) genau gleich.

IX. Substanz VIII wurde 36 Std bei 100° getrocknet. Es blieb noch eine geringe Menge Wasser zurück. Molverhältnis $H_2O : (NaPO_3)_3 = 0{,}062 : 1$.

Bei den folgenden Versuchsreihen 1—3 wurden die Einwaagen jeweils so gewählt, daß bei jedem Versuch die angewandte Probemenge Trimetaphosphat 330 mg P_2O_5 enthielt.

* Wasserbestimmung durchgeführt durch längeres Erhitzen auf 500° C.

Vers.-R. 1. Die Einwaage wurde in 100 ml Wasser gelöst, mit 1 ml 1 n Salzsäure und 60 ml 2,5%iger Lösung von $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ versetzt; dann wurde unter Umrühren so lange n Natronlauge zugesetzt, bis Phenolphthalein gerade rot gefärbt wurde (das entspricht den Bedingungen der Trimetaphosphat-Bestimmung nach Jones). Sodann wurden variable Mengen n Natronlauge im Überschuß zugegeben. Nach ½ Std wurde der Niederschlag, der sich infolge eines Gehaltes der Probe an Nicht-Trimetaphosphaten und infolge Hydrolyse nach $(NaPO_3)_3 + 2\,NaOH = Na_5P_3O_{10} + H_2O$ gebildet hatte, abfiltriert und der P_2O_5-Gehalt bestimmt (Fällung mit Ammoniummolybdat, Überführen ins Magnesiumammonphosphat).

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1 dargestellt.

Tabelle 1. *Verhalten der einzelnen Trimetaphosphat-Proben gegenüber variablen Mengen n Natronlauge.*
Die Zahlen geben an, wieviel Prozent des Ges. P_2O_5-Gehaltes mit $BaCl_2$ ausgefällt wurden.

Trimetaphosphat-Probe	Überschuß an n Natronlauge zur phenolphthalein-neutralen Lösung		
	0,0 ml	0,5 ml	1,0 ml
Ia)	0,6₂%	2,1₅%	3,2₇%
b)	0,5₀%	1,6₂%	2,7₇%
II	1,8₅%	3,7₀%	5,4₀%
III	0,0₀%	1,5₈%	2,4₄%
IV	0,1₂%	1,5₅%	2,9₁%
V	0,0₀%	1,3₉%	2,3₂%
VI	0,0₈%	—	2,7₃%
VII	0,1₅%	1,4₇%	3,8₂%
VIIIa)	0,0₀%	0,3₅%	1,3₂%
b)	0,0₀%	0,1₉%	1,3₂%
a) u. b)	0,0₀%	0,4₆%	1,5₄%
IX	0,0₀%	1,1₅%	2,0₅%

Aus diesen Befunden schließen wir, daß die Substanz VIII, also das durch Umkristallisieren aus Wasser gewonnene Hexahydrat, völlig reines Trimetaphosphat darstellt und daß die mit $BaCl_2$ erhaltenen Niederschläge ausschließlich auf die hydrolytische Wirkung der Natronlauge zurückzuführen sind. Weniger rein sind offenbar die durch einfaches Erhitzen hergestellten Substanzen I und vor allem II. Nachtempern bei Temperaturen von 450—500° führt zu einer merklichen Verbesserung. Ob diese Produkte III—VI und das durch Entwässern von Hexahydrat hergestellte, praktisch wasserfreie Produkt IX noch geringe Verunreinigungen enthalten, die entweder erst bei Anwesenheit eines Überschusses von NaOH mit $BaCl_2$ ausfallen oder eine stärkere Hydrolyse begünstigen, oder ob diese wasserfreien Proben das Trimetaphosphat-Ion in einer labileren, leichter hydrolysierbaren Form enthalten als das Hexahydrat,

die auch nach dem Auflösen in Wasser zunächst noch beibehalten werden müßte, soll hier nicht entschieden werden. Ebenso soll nicht auf das unterschiedliche Verhalten des aus Methanol umgefällten, vermutlich weniger reinen Produktes VII eingegangen werden. Wir verwendeten in der Folge hauptsächlich die Substanz VIII.

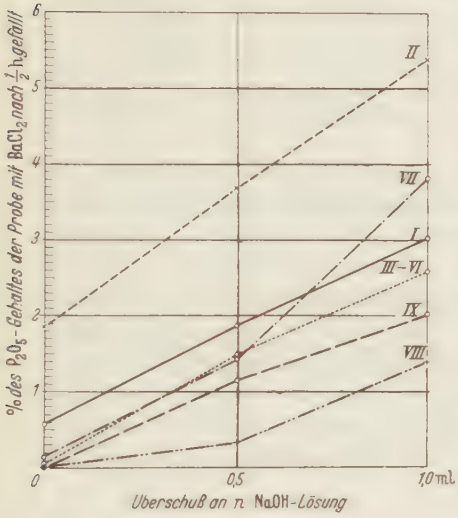


Abb. 1.

Zunächst sollte der Einfluß der Konzentration auf die Hydrolyse festgestellt werden.

Vers.-R. 2. Eine Menge Trimetaphosphat entsprechend 66 mg P_2O_5 wurde im übrigen genau wie in Vers.-R. 1 behandelt.

Die Trimetaphosphat-Konzentration ist offenbar ohne Einfluß, was auf eine Reaktion erster Ordnung deutet.

JONES[2] führt, wie schon erwähnt, Hexameta- und Trimetaphosphat-Bestimmung in einem Arbeitsgang durch, indem er aus der sauren Lösung nach Zugabe von $BaCl_2$ zunächst Hexametaphosphat ausfällt und nach Alkalischmachen Poly-, Pyro- und Orthophosphat abscheidet. Wenn auch das ausgefällte Bariumhexametaphosphat nach kurzer Zeit abfiltriert werden kann (wir warten meist 10—20 min), so nimmt das Filtrieren selbst doch einige Zeit in Anspruch, während der eine Hydrolyse des Trimetaphosphats zu befürchten ist.

Tabelle 2. *Verhalten von 2 Trimetaphosphat-Proben bei Herabsetzen der Trimetaphosphat-Konzentration auf den 5. Teil.*

Trimetaphosphat-Probe	Überschuß an n Natronlauge		
	0,0 ml	0,5 ml	1,0 ml
VIII	$0,0_0$%	$0,3_8$%	$1,1_6$%
VII	$0,3_8$%	$1,5_5$%	$3,3_7$%

Vers.-R. 3. Wir führten mit Probe I im übrigen wie bisher Versuche durch, indem wir nach dem Ansäuern unter Zugabe von $BaCl_2$ die Lösung bei Zimmertemperatur 1—24 Std stehen ließen, ehe wir alkalisch machten. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt (Erklärungen siehe Tab. 1).

Es ergibt sich daraus, daß bei der Trimetaphosphat-Bestimmung nach JONES[2] eine merkliche Hydrolyse des Trimetaphosphats während des

Tabelle 3. *Einfluß der Einwirkungsdauer von Säure.*

Wartezeit (Stehen in saurem Medium bei Zimmertemperatur)	Überschuß von n Natronlauge		
	0,0 ml	0,5 ml	1,0 ml
1 min	$0{,}5_0$%	$1{,}6_2$%	$2{,}7_7$%
1 Std	$0{,}5_0$%	$1{,}8_8$%	$2{,}9_7$%
24 Std	$4{,}6_6$%	$7{,}3_5$%	$8{,}0_0$%

Abfiltrierens von Bariumhexametaphosphat nicht zu befürchten ist, daß jedoch die Bariumhexametaphosphatfällung nicht über Nacht stehenbleiben darf, sondern möglichst bald filtriert und das Filtrat weiterverarbeitet werden muß.

Vers.-R. 4. Ebenso sollten der Einfluß der Zeitspanne zwischen Alkalischmachen und Abfiltrieren von Bariumpoly-, -pyro- und -orthophosphat bzw. der Filtrationsdauer untersucht werden. Auch hier wurde im übrigen wie in Vers.-R. 1 verfahren. Angewandt wurde Probe VIII und außerdem noch Probe VII. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt (Erklärungen siehe Tab. 1; die Werte in Klammer wurden mit Probe VII erhalten).

Tabelle 4. *Einfluß der Einwirkungsdauer von Alkali.*

Wartezeit (Stehen in alkalischem Medium bei Zimmertemperatur)	Überschuß von n Natronlauge		
	0,0 ml	0,5 ml	1,0 ml
½ Std	$0{,}0_0$%	$0{,}4_6$%	$1{,}5_4$%
	($0{,}1_5$%)	($1{,}4_7$%)	($3{,}8_2$%)
1 Std	$0{,}0_0$%	$0{,}9_3$%	$2{,}5_5$%
	($0{,}5_4$%)	($1{,}9_3$%)	($5{,}0_4$%)
2 Std	$0{,}0_8$%	$1{,}6_2$%	$3{,}9_7$%
	($0{,}2_3$%)	($3{,}9_3$%)	($7{,}0_6$%)
5 Std	—	$4{,}0_5$%	—
		($4{,}7_5$%)	
24 Std	$0{,}4_2$%	$8{,}9_9$%	—
		($8{,}5_7$%)	

Es zeigt sich, daß die Hydrolyse vernachlässigt werden kann, wenn ein Überschuß an NaOH vermieden wird.

Es wurden nun Mischungen von anderen Phosphaten mit Natriumtrimetaphosphat untersucht. Wir arbeiteten nach folgender Analysenvorschrift:

1 g Substanz wurde in 200 ml Wasser gelöst und mit n Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert. Sodann wurden weitere 2 ml n Salzsäure und 120 ml einer 2,5%igen Lösung von $BaCl_2 . 2\,H_2O$ zugegeben, ein etwaiger Niederschlag abfiltriert und mit 0,1%iger Bariumchloridlösung ausgewaschen. Dann wurde unter

Umrühren mit n Natronlauge versetzt, bis mit Phenolphthalein eben bleibende Rotfärbung erzielt wurde*. Wurde die Lösung während der 10—60minutigen Wartezeit wieder farblos, so wurde die eben zur Erzielung einer Rotfärbung nötige Menge n Natronlauge zugegeben. Nach $^1/_2$ bzw. 1 Std oder 10 min wurde filtriert und mit 0,1%iger Bariumchloridlösung gründlich ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit etwas Salpetersäure im Überschuß versetzt, bis fast zur Trockene eingedampft und 2mal mit konzentrierter Salpetersäure vorsichtig abgeraucht. Sodann wurde verdünnt, mit NH_3 fast neutralisiert und in der üblichen Weise das Phosphat mit Ammoniummolybdat gefällt, in Magnesiumammoniumphosphat übergeführt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Mischungen „Natriumhexametaphosphat“ $(NaPO_3)_x/(NaPO_3)_3$.

Eine praktisch trimetaphosphatfreie Lösung von „Natriumhexametaphosphat“ wurde nach der von Jones[2] angegebenen Methode über das Silbersalz hergestellt. Mischungen einer Lösung, die an $(NaPO_3)_x$ etwa 0,5% ig und an $(NaPO_3)_3$ 0,500% ig waren, wurden analysiert.

Tabelle 5. *Bestimmung von Trimetaphosphat neben Hexametaphosphat.*

Vorgegeben	gefunden	
% $(NaPO_3)_3$**	mg $Mg_2P_2O_7$	% $(NaPO_3)_3$
0,0	1,2	$0,1_1$%
4,0	45,2	$4,1_4$%
8,0	86,4	$7,9_2$%

Mischungen $Na_5P_3O_{10}/(NaPO_3)_3$.

Das Tripolyphosphat wurde in Form des wie folgt dargestellten Hexahydrats $Na_5P_3O_{10} \cdot 6\,H_2O$ angewandt:

Technisches $Na_5P_3O_{10}$ wurde zur Zerstörung des Hauptanteiles an „Hexametaphosphat“ und höhermolekularen Polyphosphaten längere Zeit auf 420—450° erhitzt. Sodann wurde die Substanz in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Methanol fraktioniert gefällt, wobei Spitze und Endfraktion verworfen wurden. Diese Umfallung wurde 2mal wiederholt. Die lufttrockene Substanz enthielt $44,7_0$% P_2O_5 (theoretisch $44,7_1$%) und $23,0_9$% H_2O (theoretisch $22,7_1$%). $(NaPO_3)_3$ wurde wieder in Form des Hexahydrats VIII angewandt.

Vers.-R. 6. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 (S. 184) zusammengestellt. Die Werte in Klammer wurden bei Neutralisation gegen Bromthymolblau,* die übrigen bei Neutralisieren gegen Phenolphthalein erhalten. Von den angegebenen Parallelwerten wurden jeweils der erste bei einer Wartezeit von $^1/_2$ Std, der zweite von 1 Std, der dritte von 10 min erhalten.

* In einigen besonders bezeichneten Fällen wurde ein Mischindicator von 4 Tropfen Phenolphthalein und 20 Tropfen Bromthymolblau verwendet, der in entsprechender Weise auf rein blauen Farbton eingestellt wurde.

** Die Prozentangaben sind so gemacht, als ob die vorgegebene Menge Hexametaphosphat so gewählt worden wäre, daß die Gesamtmenge vorgegebener wasserfreier Substanz genau 1,00 g betragen hätte.

Tabelle 6. *Bestimmung von Trimetaphosphat neben Tripolyphosphat.*

Vorgegeben		Gefunden	
mg wasserfreier* Substanz	% $(NaPO_3)_3$**	mg $Mg_2P_2O_7$	% $(NaPO_3)_3$
2500 mg $Na_5P_3O_{10}$	0,0₀%	3,1₅	0,1₂%
0,0 mg $(NaPO_3)_3$		3,1₅	0,1₂%
995,0 mg $Na_5P_3O_{10}$	0,4₉%	6,7	0,6₁%
4,9 mg $(NaPO_3)_3$		6,6	0,6₀%
995,0 mg $Na_5P_3O_{10}$	0,4₉%	(2,7)	(0,2₅%)
4,9 mg $(NaPO_3)_3$		(4,1)	(0,3₈%)
980,0 mg $Na_5P_3O_{10}$	1,9₅%	21,7	1,9₉%
19,5 mg $(NaPO_3)_3$		21,6	1,9₈%
980,0 mg $Na_5P_3O_{10}$	1,9₇%	(22,2)	(2,0₃%)
19,7 mg $(NaPO_3)_3$		(13,2)	(1,2₁%)
950,0 mg $Na_5P_3O_{10}$	4,8₉%	51,7	4,7₄%
48,9 mg $(NaPO_3)_3$		51,9	4,7₆%
950 mg $Na_5P_3O_{10}$	4,9₂%	(52,0)	(4,7₆%)
49,2% $(NaPO_3)_3$		(53,2)	(4,8₇%)
450 mg $Na_5P_3O_{10}$	9,7₇%	52,7	9,6₆%
48,9 mg $(NaPO_3)_3$		52,0	9,5₃%
450 mg $Na_5P_3O_{10}$	9,9₃%	(53,6)	(9,8₂%)
49,7 mg $(NaPO_3)_3$		(52,6)	(9,6₄%)
400,0 mg $Na_5P_3O_{10}$	19,3₂%	104,7	19,1₃%
96,6 mg $(NaPO_3)_3$		103,0	18,8₇%
		105,4	19,3₁%

Zumindest die Werte, die bei Neutralisation gegen Phenolphthalein erhalten wurden, sind durchaus befriedigend.

*Mischungen $Na_4P_2O_7$***/$(NaPO_3)_3$.*

Vers.-R. 7. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 (S. 185) zusammengestellt. Für sie gilt das Entsprechende wie für Tab. 5 und 6.

In keinem Falle wurden befriedigende Ergebnisse erhalten, vor allem nicht bei Neutralisation gegen Bromthymolblau. Eine Erklärung für die durchweg zu niedrigen Werte steht noch aus.

Mischungen KH_2PO_4/$(NaPO_3)_3$.

Vers.-R. 8. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 (S. 186) zusammengestellt. Für sie gilt das Entsprechende wie für die Tabellen 5—7.

* Die vorgelegten Mengen $Na_5P_3O_{10} \cdot 6\ H_2O$ und $(NaPO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ wurden auf wasserfreie Substanzen umgerechnet, und zwar beim $(NaPO_3)_3$ auf Grund der P_2O_5-Bestimmung der jeweils angewandten Trimetaphosphatlösung; betrug die Gesamtmenge vorgelegter wasserfreier Substanz einen Bruchteil oder ein Vielfaches von einem Gramm, so wurde auch die Lösungs- und Reagenzienmenge entsprechend gewählt.

** Die Prozentangaben sind entsprechend gemacht wie bei Versuchsreihe 5.

*** Aus Dekahydrat (p.a. Merck) durch Entwässern erhalten.

Tabelle 7. *Bestimmung von Trimetaphosphat neben Pyrophosphat.*

Vorgegeben		Gefunden	
mg wasserfreier Substanz	% $(NaPO_3)_3$	mg $Mg_2P_2O_7$	% $(NaPO_3)_3$
2500 mg $Na_4P_2O_7$ 0,0 mg $(NaPO_3)_3$	$0{,}0_0$%	$2{,}2_5$	$0{,}0_8$%
995,0 mg $Na_4P_2O_7$ 4,9 mg $(NaPO_3)_3$	$0{,}4_9$%	2,5 2,4	$0{,}2_3$% $0{,}2_2$%
995,0 mg $Na_4P_2O_7$ 5,0 mg $(NaPO_3)_3$	$0{,}5_0$%	(1,4) (1,2)	($0{,}1_3$%) ($0{,}1_1$%)
980,0 mg $Na_4P_2O_7$ 19,6 mg $(NaPO_3)_3$	$1{,}9_6$%	15,3 13,5	$1{,}4_0$% $1{,}2_4$%
980,0 mg $Na_4P_2O_7$ 20,0 mg $(NaPO_3)_3$	$2{,}0_0$%	(7,7) (10,6)	($0{,}7_1$%) ($0{,}9_7$%)
950,0 mg $Na_4P_2O_7$ 49,1 mg $(NaPO_3)_3$	$4{,}9_1$%	38.5 41,2	$3{,}5_3$% $3{,}7_7$%
950,0 mg $Na_4P_2O_7$ 50,1 mg $(NaPO_3)_3$	$5{,}0_1$%	(35,5) (37,9)	($3{,}2_5$%) ($3{,}4_7$%)
450,0 mg $Na_4P_2O_7$ 49,0 mg $(NaPO_3)_3$	$9{,}8_0$%	47,4 47,2	$8{,}6_9$% $8{,}6_5$%
450,0 mg $Na_4P_2O_7$ 49,7 mg $(NaPO_3)_3$	$9{,}9_3$%	(46,2) (25,3)	($8{,}4_7$%) ($4{,}6_4$%)
400,0 mg $Na_4P_2O_7$ 98,0 mg $(NaPO_3)_3$	$19{,}6_0$%	97,8 95,0 97,9	$17{,}9_2$% $17{,}4_1$% $17{,}9_4$%

In keinem Fall konnten auch nur einigermaßen befriedigende Ergebnisse erhalten werden. Bei Neutralisation gegen Bromthymolblau fiel offensichtlich nicht alles Orthophosphat aus, bei Neutralisation gegen Phenolphthalein fielen die Trimetaphosphat-Werte aus unbekannten Gründen noch viel niedriger aus als bei entsprechenden Mischungen mit Pyrophosphat.

Mischungen $Na_5P_3O_{10}/Na_4P_2O_7/(NaPO_3)_3$.

Vers.-R. 9. Da Trimetaphosphat außer in technischem Hexametaphosphat auch in technischem Polyphosphat von gewisser Bedeutung ist, das andererseits öfters Pyrophosphat als Beimengung enthält, war es wichtig, Mischungen $Na_5P_3O_{10}/Na_4P_2O_7/(NaPO_3)_3$ zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 (S. 187) zusammengestellt. Es wurde gegen Phenolphthalein neutralisiert, die Wartezeit betrug ½ Std. Im übrigen gilt das für Versuchsreihe 5—8 Gesagte.

Bei Gemischen von Pyro-, Tripoly- und Trimetaphosphat wurde also die Trimetaphosphat-Bestimmung desto genauer, je geringer der Pyrophosphatgehalt war. Da die praktisch in Frage kommenden technischen

Tabelle 8. *Bestimmung von Trimetaphosphat neben Orthophosphat.*

Vorgegeben		Gefunden	
mg wasserfreier Substanz	% $(NaPO_3)_3$	mg $Mg_2P_2O_7$	% $(NaPO_3)_3$
995,0 mg KH_2PO_4 4,9 mg $(NaPO_3)_3$	$0{,}4_9$%	1,6	$0{,}1_5$%
995,0 mg KH_2PO_4 4,9 mg $(NaPO_3)_3$	$0{,}4_9$%	(46,7) (15,0) (75,3)	($4{,}2_8$%) ($1{,}3_7$%) ($6{,}9_9$%)
980,0 mg KH_2PO_4 19,4 mg $(NaPO_3)_3$	$1{,}9_4$%	2,3 0,7	$0{,}2_1$% $0{,}0_6$%
980,0 mg KH_2PO_4 19,4 mg $(NaPO_3)_3$	$1{,}9_4$%	(61,5) (—) (114,4)	($5{,}6_3$%) (—) ($10{,}4_9$%)
950,0 mg KH_2PO_4 48,6 mg $(NaPO_3)_3$	$4{,}8_6$%	$2{,}5_5$ 0,7	$0{,}2_3$% $0{,}0_6$%
950,0 mg KH_2PO_4 48,6 mg $(NaPO_3)_3$	$4{,}8_6$%	(101,8) (49,4) (137,5)	($9{,}3_2$%) ($4{,}5_2$%) ($12{,}6_0$%)
450,0 mg KH_2PO_4 48,6 mg $(NaPO_3)_3$	$9{,}7_1$%	10,7 7,7	$1{,}9_6$% $1{,}4_1$%
450,0 mg KH_2PO_4 48,6 mg $(NaPO_3)_3$	$9{,}7_1$%	(68,1) (61,3) (71,1)	($12{,}4_8$%) ($11{,}2_3$%) ($13{,}0_3$%)
400,0 mg KH_2PO_4 98,0 mg $(NaPO_3)_3$	$19{,}6_0$%	49,0 42,4 49,4	$8{,}9_8$% $7{,}7_7$% $9{,}0_5$%
400,0 mg KH_2PO_4 97,1 mg $(NaPO_3)_3$	$19{,}4_2$%	(130,2) (114,4) (129,1)	($23{,}8_4$%) ($20{,}9_5$%) ($23{,}6_4$%)

Polyphosphate wenig Pyrophosphat enthalten, ist für sie die Trimetaphosphat-Bestimmung nach der von uns angegebenen Form genügend genau.

Schließlich sollte untersucht werden, ob beim Arbeiten entsprechend der Nachweismethode von Wurzschmitt und Schuhknecht[1] für Gemische Pyrophosphat/Trimetaphosphat und Orthophosphat/Trimetaphosphat bessere Ergebnisse erzielt werden können als nach der Methode von Jones. Wurzschmitt versetzt die phenolphthalein-alkalische Lösung mit 0,1 n Säure, bis die Rotfärbung eben verschwunden ist, gibt dann $BaCl_2$-Lösung hinzu, erhitzt kurz zum Sieden und filtriert nach Abkühlen. Da wir beobachtet hatten, daß nach der Zugabe von $BaCl_2$ der p_H-Wert sich merklich ändern kann, gaben wir im Parallel-Versuch (in den folgenden Versuchsreihen 10 und 11 jeweils in Klammer) zuerst

Tabelle 9. *Bestimmung von Trimetaphosphat neben Pyro- und Tripolyphosphat.*

Vorgegeben	Gefunden	
	mg $Mg_2P_2O_7$	% $(NaPO_3)_3$
895,0 mg = 89½% $Na_5P_3O_{10}$ 100,0 mg = 10% $Na_4P_2O_7$ 4,9 mg = 0,4₉% $(NaPO_3)_3$	2,9₅	0,2₈%
497,5 mg = 49¾% $Na_5P_3O_{10}$ 497,5 mg = 49¾% $Na_4P_2O_7$ 4,9 mg = 0,4₉% $(NaPO_3)_3$	2,0	0,1₈%
100,0 mg = 10% $Na_5P_3O_{10}$ 895,0 mg = 89½% $Na_4P_2O_7$ 4,9 mg = 0,4₉% $(NaPO_3)_3$	0,1₅	0,1%
850,0 mg = 85% $Na_5P_3O_{10}$ 100,0 mg = 10% $Na_4P_2O_7$ 48,6 mg = 4,8₆% $(NaPO_3)_3$	47,8	4,3₈%
475,0 mg = 47½% $Na_5P_3O_{10}$ 475,0 mg = 47½% $Na_4P_2O_7$ 48,6 mg = 4,8₆% $(NaPO_3)_3$	46,6	4,2₇%
100,0 mg = 10% $Na_5P_3O_{10}$ 850,0 mg = 85% $Na_4P_2O_7$ 48,6 mg = 4,8₆% $(NaPO_3)_3$	38,8	3,5₅%
400,0 mg = 80% $Na_5P_3O_{10}$ 50,0 mg = 10% $Na_4P_2O_7$ 48,6 mg = 9,7₁% $(NaPO_3)_3$	52,2	9,5₇%
225,0 mg = 45½% $Na_5P_3O_{10}$ 225,0 mg = 45½% $Na_4P_2O_7$ 48,6 mg = 9,7₁% $(NaPO_3)_3$	51,2	9,3₈%
50,0 mg = 10% $Na_5P_3O_{10}$ 400,0 mg = 80% $Na_4P_2O_7$ 48,6 mg = 9,7₁% $(NaPO_3)_3$	38,5	7,0₅%

$BaCl_2$ zu und machten dann erst mit 0,1 n Natronlauge und 0,1 n Salzsäure „eben phenolphthaleinsauer" und erhitzten zum Sieden. Die Flüssigkeits- und Reagenzienmenge waren dieselbe wie bisher.

Vers.-R. 10. 48,1 mg $(NaPO_3)_3$ wurden nach den beiden oben angegebenen Methoden analysiert. Gefunden: 51,7 (51,2) mg $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 98,4₈% (97,5₂%) $(NaPO_3)_3$.

Vers.-R. 11. Mischungen $Na_5P_3O_{10}/(NaPO_3)_3$, $Na_4P_2O_7/(NaPO_3)_3$ und $KH_2PO_4/(NaPO_3)_3$ wurden ebenso behandelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 (S. 188) zusammengestellt.

Befriedigende Werte konnten nur bei Mischungen $Na_5P_3O_{10}/(NaPO_3)_3$ erhalten werden, wenn die Methode von Wurzschmitt in der oben erwähnten abgeänderten Form durchgeführt wurde. Im übrigen wurden keine reproduzierbaren Werte erzielt. Aus diesem Grunde hielten wir es

Tabelle 10. *Phosphat-Mischungen.*

Vorgegeben		Gefunden	
mg wasserfreier Substanz	% $(NaPO_3)_3$*	mg $Mg_2P_2O_7$	% $(NaPO_3)_3$
450,0 mg $Na_5P_3O_{10}$	$9{,}6_2$%	92,6	$16{,}9_7$%
48,1 mg $(NaPO_3)_3$		91,4	$16{,}7_6$%
		(53,0)	($9{,}7_1$%)
		(51,9)	($9{,}5_1$%)
		(48,0)**	($8{,}8_0$%)**
450,0 mg $Na_4P_2O_7$	$9{,}6_2$%	51,1	$9{,}3_6$%
48,1 mg $(NaPO_3)_3$		38,8	$7{,}1_1$%
		(17,3)	($3{,}1_7$%)
		(6,4)	($1{,}1_7$%)
		(10,8)**	($1{,}9_8$%)**
450,0 mg KH_2PO_4	$9{,}6_2$%	77,5	$14{,}2_0$%
48,1 mg $(NaPO_3)_3$		63,8	$11{,}6_9$%
		(47,5)	($8{,}7_0$%)
		(34,8)	($6{,}3_8$%)
		(29,4)**	($5{,}3_9$%)**

* Vgl. Tab. 5 usw.

** Sofort nach dem Aufkochen heiß filtriert.

für besser, entsprechend der Methode von Jones zu arbeiten, die bei Einhalten der unten angegebenen Arbeitsvorschrift richtige Trimetaphosphat-Werte gibt, wenn außerdem nur Hexametaphosphat, Polyphosphate und geringe Mengen Pyrophosphat vorhanden sind, dagegen in Gegenwart von viel Pyrophosphat zu niedrige, aber größenordnungsmäßig richtige und in Gegenwart von Orthophosphat falsche Werte ergibt.

Arbeitsvorschrift.

Die 1 g des zu untersuchenden Phosphat-Gemisches enthaltende Lösung von 200 ml wird gegen Methylorange neutralisiert, zur Ausfällung von Hexametaphosphat mit 2—2,5 ml n Salzsäure und 120 ml 2,5%iger Lösung von $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ unter Umrühren versetzt. Nach Ausflocken von Bariumhexametaphosphat (im allgemeinen nach 10—20 min) wird filtriert und mit 0,1%iger Bariumchlorid-Lösung gewaschen; sodann gibt man Phenolphthalein zu und versetzt unter Umrühren mit n Natronlauge, bis die Lösung eben rot bleibt. Entfärbt sie sich im Verlaufe der nächsten halben Stunde, so wird die zur Erzielung bleibender Rotfärbung noch nötige Menge Natronlauge zugefügt. Nach insgesamt ½ Std wird durch ein genügend großes Filter filtriert und gründlich mit 0,1%iger Bariumchloridlösung gewaschen. Ein allmähliches Trübwerden des Filtrats, was vor allem bei größeren Prozentgehalten an Trimetaphosphat beobachtet werden kann, deutet auf eine geringe Hydrolyse des Trimetaphosphats und hat auf das Ergebnis keinen Einfluß. Das Filtrat wird mit Salpetersäure vorsichtig bis fast zur Trockne eingedampft, 2 mal mit Salpetersäure vorsichtig abgeraucht, verdünnt, mit Ammoniak fast neutralisiert, und dann wird das gebildete Orthophosphat in der üblichen Weise mit Ammoniummolybdat gefällt, in Magnesiumammoniumphosphat übergeführt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Literatur.

[1] Wurzschmitt, B., u. W. Schuhknecht: Angew. Chem. **52**, 711 (1939). — [2] Jones, L. T.: Ind. Chem., Anal. Ed. **14**, 244 (1940). — [3] Karbe, K., u. G. Jander: Kolloidbeihefte **54**, 34 (1942). — [4] Beans, H. T., and S. J. Kiel: J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1878 (1927). — [5] Thilo, E., u. U. Hauschild: Z. anorg. u. allg. Chem. **260**, 324 (1949).

Dr. W. Dewald, Wiesbaden-Biebrich, Elise-Kirchner-Straße 20.

Aus dem Institut für Bodenkunde der Landwirtschaftlichen Hochschule. Vollebekk, Norwegen.

Beitrag zur konduktometrischen Sulfattitration.

Von

Dagfin Lydersen und Odd Gjems.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 14. Juli 1952.)

1. Grundlage.

Bei konduktometrischen Messungen an Hand der gewöhnlichen Meßvorrichtungen wird die Ablesung der Meßwerte bei höheren Elektrolytkonzentrationen durch Polarisation an den Meßelektroden erschwert. Dies dürfte eine der wichtigsten Ursachen dafür sein, daß die konduktometrische Sulfattitration mit Bariumsalz meistens bei Konzentrationen niedriger als 0,01 n geprüft und angewendet worden ist[1]. Bei derartig verdünnten Lösungen tritt aber Übersättigung auf, gleichzeitig wie die Bariumsulfatfällung selbst sehr langsam erfolgt. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, haben Jander und Mitarbeiter[2] die Titration bei erhöhter Temperatur durchgeführt, während Schöberl[3] und auch Scholz[4] ihrerseits die Polarisation und auch die Übersättigung der Lösung durch Alkohol- bzw. Acetonzusatz vermeiden.

Die Mitfällung von Fremd-Ionen im Bariumsulfatniederschlag ist bekannt. Bei der Titration von Sulfat-Ionen geschieht die Fällung des Niederschlages am Anfang der Titration bei einem großen Überschuß von Sulfat-Ionen in der Lösung. Dies sollte eine starke Kationenadsorption bedingen, die bei geeigneten Dimensionen eines Kations noch zu direktem Einbau dieses Ions in das Kristallgitter führen könnte. Bei einem solchen Einbau von fremden Kationen sollte der Verbrauch an Bariumlösung zu klein ausfallen. Bei einer Adsorption sollte dies dagegen nur dann der Fall sein, wenn die adsorbierten Kationen beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes der Titration weder durch Barium-Ionen ersetzt noch durch Anionenadsorption kompensiert

werden. Eine nach dem Äquivalenzpunkt erfolgende Adsorption von Anionen sollte ihrerseits einen zu großen Reagensverbrauch bedingen. Jede Sorption im Niederschlag bedingt gleichzeitig eine Senkung der gemessenen Leitfähigkeit.

Die Annahme einer Sorption im Bariumsulfatniederschlag schien uns auch deshalb von vornherein berechtigt, weil Schöberl[3] bei der Titration von Ammoniumsulfat mit Bariumacetat in alkoholischer Lösung die Anfangsleitfähigkeit immer etwas „zu hoch" fand. Die Senkung der Leitfähigkeit, die beim ersten Reagenszusatz über den theoretischen Wert hinausgeht, dürfte durch Sorption von Ammoniumsulfat im Bariumsulfatniederschlage bedingt sein.

Bei höheren Wasserstoff-Ionenkonzentrationen der Lösungen werden indessen die Wasserstoff-Ionen die Titrationsergebnisse nicht nur durch Sorption dieser Ionen selbst im Niederschlag stören. Es ist dann auch der Einfluß der Bisulfat-Ionen zu berücksichtigen, deren Titration nach der Gleichung: $HSO_4^- + Ba^{++} = BaSO_4 + H^+$ verläuft. Die große Beweglichkeit der so freigemachten Wasserstoffionen dürfte die wesentlichste Ursache darstellen für die bedeutende Störung der Titration in saurer Lösung, die schon von Kolthoff[1], (S. 40), beobachtet wurde.

Für die praktische Titrationsarbeit sollte noch eine Sorption oder eine direkte Fällung von Carbonat-Ionen deshalb berücksichtigt werden, weil eine kleine Verunreinigung der Lösungen durch Carbonat meistens nur unter zusätzlichem Arbeitsaufwand beseitigt werden kann. Eine Störung der Titration durch Carbonat-Ionen ist aber bei ausreichender Senkung des pH-Wertes der titrierten Lösung nicht mehr zu befürchten.

2. Aufgabestellung.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß man bei einer konduktometrischen Sulfattitration keineswegs von vornherein mit einem stöchiometrischen Titrationsendpunkt rechnen darf. Der gemessene Äquivalenzpunkt mag vielmehr sowohl von gelösten Fremdstoffen als auch von der Sulfatkonzentration der titrierten Lösung beeinflußt werden.

Die vorliegende Arbeit sieht ihre Aufgabe darin, diese Effekte an Hand der Titrationen von Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat zu demonstrieren, wobei der bisher nicht untersuchte Einfluß der Sulfatkonzentration selbst besonders berücksichtigt wird.

3. Experimentelle Anordnung.

Für die Messungen verwendeten wir eine Philiscop-Meßbrücke mit Oscillator für 1000 Hz Wechselspannung und Meßzellen, deren platinierte Platinelektroden an Glas angeschmolzen sind. Als Nullinstrument der Meßbrücke dient ein Kathodenstrahlrohr. Die gesamte Apparatur wird von der Firma Phillips geliefert. Um die Ablesung auch nach Auf-

treten einer Polarisation an den Elektroden möglichst scharf zu gestalten, wurde entsprechend des von SAND und GRIFFIN gegebenen Schaltschemas[5], der feste Vergleichswiderstand gegen eine zweite Elektrodenzelle ausgetauscht, deren Zellenkonstante die gleiche war wie die der Meßzelle. Wenn diese Zelle in eine Lösung eintaucht, deren Zusammensetzung derjenigen der untersuchten Lösung möglichst ähnelt, stellt sie einen Vergleichswiderstand dar, der während einer Periode der Meßspannung die gleichen Schwankungen im Polarisationswiderstand aufweist wie die untersuchte Zelle selbst. Diese Anordnung ist deshalb besonders empfehlenswert, weil sie auch dann gute Messungen zuläßt, wenn die Polarisation an den Meßelektroden eine Ablesung gegen einen festen Widerstand unmöglich macht. Ein weiterer Vorteil ist auch die Temperaturunabhängigkeit der Messung. Die Vergleichszelle hat den gleichen Temperaturkoeffizienten wie die Meßzelle, so daß es bei einer Titration ausreicht, beide Lösungen in ein mit Rührer versehenes Wasserbad einzustellen.

Als Meßlösung wurde bei sämtlichen Titrationen eine etwa 2 n Bariumchloridlösung verwendet, die aus p. a. Reagens hergestellt war. Ihre Konzentration wurde gravimetrisch ermittelt, indem je 5 ml der Lösung mit einem kleinen Schwefelsäureüberschuß zur Trockne verdampft und auf etwa 1000° geglüht wurden. Der Bariumgehalt wurde nach der Auswaage als Bariumsulfat errechnet. Die Zugabe dieser Lösung geschah immer aus der gleichen 10 ml-Bürette, der auch die Proben für die Konzentrationsbestimmung entnommen wurden.

Bei Titrationen von Kaliumsulfat wurden die Sulfatgaben einzeln aus einem getrockneten p. a.-Präparat eingewogen, während die titrierten Ammoniumsulfatlösungen aus Schwefelsäure bekannter Konzentration durch Neutralisation mit Ammoniak hergestellt wurden. Für die Konzentrationsangaben der titrierten Lösungen wurden die Volumina der Vorlagen mit einem Meßzylinder abgemessen. Die Vergrößerung der Volumina der Vorlage, die durch den Reagenszusatz bedingt ist, wurde bei der Berechnung der einzelnen Ordinatenwerte der Titrationskurve folgendermaßen in Rechnung gezogen: Sind V das Anfangsvolumen der zu titrierenden Lösung, a das Volumen der schon zugesetzten Maßlösung und f die prozentuale Abweichung des Widerstandes der Meßzelle vom Widerstand der Vergleichszelle, so ist für die Ordinate der Titrationskurven der Wert $(V + a)/(100 + f)$ eingesetzt, so daß die Leitfähigkeitswerte immer auf das ursprüngliche Volumen umgerechnet sind. Als Abszisse werden dann in üblicher Weise die a-Werte selbst eingetragen. Wegen der hohen Genauigkeit der Titration wurde eine zeichnerische Ermittelung des Äquivalenzpunktes nur zum Zwecke der Kontrollrechnung durchgeführt, während die verwendeten Äquivalenzpunkte der Titrationskurven nach dem von MIKA[6] angegebenen

Verfahren errechnet sind. Als Stütze für die Beurteilung der Sicherheit der in dieser Weise erhaltenen Schnittpunkte ist auch in jedem Einzelfall der von Mika[6] angegebene „Mittlere Fehler der Titration" errechnet worden. Jede für diese Zwecke benutzte Titrationsgerade stützt sich auf mindestens 5 Einzelmessungen. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wurde eine Messung nur dann verwertet, wenn der Meßpunkt nicht mehr von der Titrationsgeraden entfernt war, als es der Meßgenauigkeit der Apparatur entsprach. (etwa $\pm 0{,}1\%$ vom Wert der gemessenen Leitfähigkeit). Dadurch werden die Kurvenpunkte vermieden, deren Lage durch Übersättigung der Lösung oder durch zu hohe Löslichkeit des Niederschlages beeinflußt ist.

Da uns die Abweichungen der Titrationsergebnisse vom Sollwert als das Wesentliche dieser Versuchsreihen erscheinen, sind diese Abweichungen jeweils berechnet und in Abb. 1 und 2 als Funktion der anfänglichen Sulfatkonzentration eingetragen worden. Bei jedem Punkt dieser Figur zeigt die Länge des senkrecht eingetragenen Striches den nach Mika[6] berechneten mittleren Fehler der dazu gehörigen Titration an. Die Anwendung einer logarithmischen Skala für die Abszissenwerte ist aus Zweckmäßigkeitsgründen gewählt worden.

4. Ergebnisse.

1. Titrationen von Ammoniumsulfat (Abb. 1).

Kurve a der Abb. 1 zeigt die Abweichungen vom Sollwert bei Titrationen in einer Pufferlösung von p_H 4,7. Die Zugaben an Pufferlösung wurden bei den Messungen so gewählt, daß das Äquivalentenverhältnis Ammoniumsulfat/Ammoniumacetat der zu titrierenden Lösungen immer 20/9 entsprach.

Kurve b der Abb. 1 entspricht der Kurve a; es ist aber die Pufferlösung auf p_H 5,5 justiert worden. Bei dieser Pufferung machte sich ein Zusatz von 0,005 n Ammoniumcarbonat zu einer Lösung von 0,02 n Ammoniumsulfat schwach bemerkbar. Es betrug die Abweichung vom Sollwert ohne Ammoniumcarbonat $-0{,}55\% \pm 0{,}11\%$, während sie nach dem Zusatz von Ammoniumcarbonat $+0{,}21\% \pm 0{,}22\%$ betrug.

Tab. 1 zeigt die Abhängigkeit der Abweichung vom p_H-Wert und die Unabhängigkeit derselben von kleinen Schwankungen in der Konzentration des zugesetzten Puffers.

Bei den Titrationen in wäßriger Lösung machte sich die Übersättigung der Lösung bei Sulfatkonzentrationen unter 0,02 n unangenehm bemerkbar.

Kurve c der Abb. 1 zeigt die Abweichung vom Sollwert bei Titrationen, die in 20%igem Alkohol bei p_H 5,5 durchgeführt wurden. Auch bei diesen Titrationen war das Verhältnis: Ammoniumsulfat/Ammoniumacetat = 20/9.

Tabelle 1. *Abweichung vom theoretischen Sollwert des Bariumsulfatverbrauchs als Funktion von* p_H *und von den Konzentrationen an Pufferlösung und an Carbonat.*

SO_4^{2-}	NH_4Ac	$(NH_4)_2CO_3$	p_H	Abw. vom Sollwert in %
0,02			5,9	— 0,77 ± 0,09
0,02			5,0	— 0,82 ± 0,06
0,02			4,6	— 1,19 ± 0,07
0,02	0,0018		4,7	— 1,19 ± 0,04
0,02	0,0032		4,7	— 1,14 ± 0,19
0,02	0,0090		4,7	— 1,14 ± 0,19
0,02	0,040		4,2	— 1,28 ± 0,20
0,02	0,009		5,5	— 0,55 ± 0,11
0,02	0,009	0,005	5,5	+ 0,21 ± 0,22
0,02	0,009	0,005	6,9	+ 4,40 ± 0,05

Kurve d der Abb. 1 zeigt die Abweichungen vom Sollwert bei einigen Titrationen, die in ungepufferter 20%iger alkoholischer Lösung durchgeführt wurden.

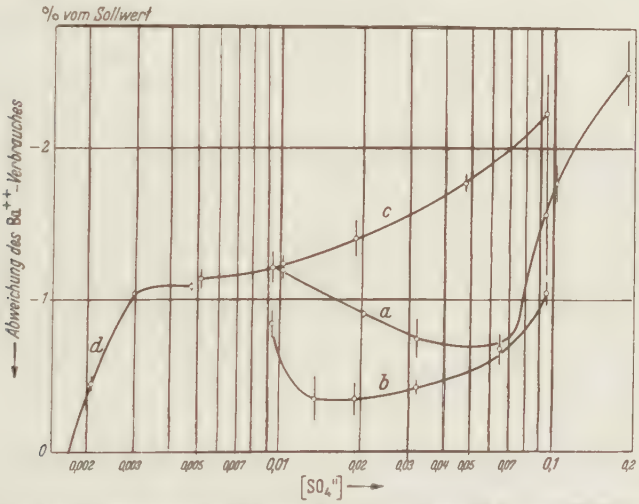


Abb. 1. Titration von Ammoniumsulfat. Kurve *a*: Pufferlösung p_H 4,7; Kurve *b*: Pufferlösung p_H 5,5. Kurve *c*: Pufferlösung p_H 5,5 in 20%igem Äthanol; Kurve *d*: Ungepuffert in 20%igem Äthanol.

In dieser Lösung machte sich die Übersättigung bei Konzentrationen unter 0,005 n unangenehm bemerkbar.

2. Titrationen von Kaliumsulfat (Abb. 2).

Kurve a der Abb. 2 zeigt die Abweichung vom Sollwert bei Titrationen von reinen Kaliumsulfatlösungen.

Die mit b bezeichneten Punkte der Abb. 2 (S. 194) entsprechen Titrationen in Ammoniumacetatpufferlösung von p_H 4.2. Die Konzentration an Ammoniumacetat betrug bei sämtlichen Messungen 0,04 n. Wie aus

der Figur hervorgeht, hat der Pufferzusatz hier keinen meßbaren Einfluß auf das Titrationsergebnis.

Die mit c bezeichneten Punkte der Abb. 2 entsprechen Titrationen von Kaliumsulfat, die in Anwesenheit einer 20fachen Konzentration an Kaliumchlorid (gerechnet in Normalität) durchgeführt wurden. Die Unsicherheit dieser Titrationsergebnisse ist durch den Einfluß des zugesetzten Salzes auf die Meßgenauigkeit bedingt.

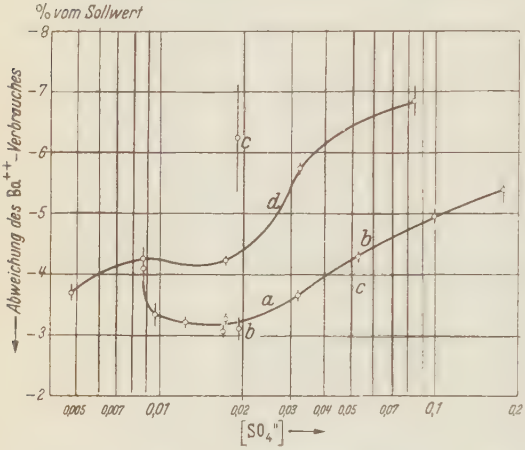


Abb. 2. Titration von Kaliumsulfat. Kurve *a*: Reine Kaliumsulfatlösung; Punkte *b*: Acetatpuffer, p_H 4,2; Punkte *c*: 20facher KCl-Überschuß; Kurve *d*: 20%igem Äthanol.

Kurve d der Abb. 2 zeigt die Abweichung vom Sollwert bei Titrationen von Kaliumsulfat in 20%igem Alkohol.

5. Besprechung der Ergebnisse.

Wie aus den Abbildungen 1 und 2 hervorgeht, ist der gemessene Äquivalenzpunkt bei der konduktometrischen Titration von Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat von der Sulfatkonzentration der Vorlage etwas abhängig. Bei höheren Anforderungen an die Analysengenauigkeit ist es deshalb notwendig, den Titer der Maßlösung durch Titration einer bekannten Sulfatlösung festzulegen, die sowohl eine ähnliche Zusammensetzung als auch eine ähnliche Sulfatkonzentration hat wie die zu untersuchende Lösung. Bei Titrationen wäßriger Lösungen von Ammoniumsulfat sollte der Konzentrationsbereich zwischen 0,02 n und 0,04 n eingehalten werden, weil man in diesem Bereich eine geringe Konzentrationsabhängigkeit der Ergebnisse findet und die Übersättigung sich hier nicht mehr bemerkbar macht. In alkoholischer Lösung kann noch bei Konzentrationen bis zur Größenordnung von 0,005 n bequem titriert werden. In reinen wäßrigen und auch in alkoholischen Kaliumsulfatlösungen wählt man zweckmäßig den Konzentrationsbereich 0,01 n bis 0,02 n. Ein kleiner Zusatz von Acetatpuffer zur Vorlage dürfte in den meisten Fällen ausreichen, um die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ausreichend festzulegen.

6. Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, daß der konduktometrisch bestimmte Äquivalenzpunkt der Titrationen von Ammoniumsulfat oder Kaliumsulfat vom theoretischen Äquivalenzpunkt abweicht. Die Abweichungen sind

von der Zusammensetzung und von der Konzentration der titrierten Lösung abhängig und sollten bei höheren Anforderungen an die Analysengenauigkeit beachtet werden.

Literatur.

[1] Kolthoff, I. M.: Konduktometrische Titrationen, Dresden und Leipzig 1923. – [2] Jander, G., O. Pfund u. H. Schorstein: Z. f. angew. Chem. **43**, 507 (1930); vgl. diese Z. **85**, 278 (1931). — [3] Schöberl, A.: Diese Z. **128**, 210 (1948). — [4] Scholz, G.: Diese Z. **127**, 11 (1944). — [5] Britton, H. T. S.: Conductometric Analysis, London 1934. Seite 39. — [6] Mika, J.: Diese Z. **106**, 248 (1936).

Dagfin Lydersen, Vollebekk, Norwegen.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Infrarot-Spektroskopie. *Ein Infrarot-Instrument zur industriellen Produktionskontrolle* beschreiben N. C. Jamison, T. R. Kohler und O. G. Koppius[1]. Das Gerät besteht aus einer Lichtquelle, von der zwei Strahlengänge ausgeblendet werden, in die je eine Zelle mit dem zu untersuchenden bzw. mit Vergleichsmaterial gebracht werden. Die Aussonderung bestimmter Spektralbereiche kann durch optische Filter erfolgen. Die beiden Strahlen werden durch umlaufende Scheiben, die ein kleiner Synchronmotor antreibt, nacheinander abgeblendet und treffen schließlich beide auf ein und dasselbe Bolometer. Der Bolometerstrom kann nun in einem Wechselstromverstärker verstärkt werden und läuft über einen von dem gleichen Generator, wie der Synchronmotor gespeisten Phasendetektor, um schließlich in einem Registriergerät festgehalten zu werden. Geringe Veränderungen im Absorptionsvermögen der in den Zellen enthaltenen Substanzen werden sofort auf dem Registrierstreifen festgehalten. Das Gerät ist in der Produktionskontrolle bei der Gummiindustrie eingesetzt.

Die Anwendung der im vorstehenden Referat beschriebenen Apparatur schildert O. G. Koppius[2] in einer Abhandlung über *die Analyse von Mischungen mit einem nicht dispergierenden Doppelstrahl-Instrument für Infrarot.* Bei den Versuchen wird die eine der beiden Absorptionszellen mit der zu untersuchenden Mischung beschickt und die andere mit einigen der darin vorkommenden Bestandteile. Hierzu können in beiden Strahlengängen auch mehrere hintereinander gestellte Absorptionszellen verwendet werden. Die Unterschiede in den Absorptionsspektren der in die beiden Strahlengänge eingeschalteten Substanzen liefern nun die Möglichkeit, die Stoffe, durch die sie sich in der Zusammensetzung unterscheiden, zu bestimmen. Es treten hierbei Fehlerquellen auf, die im einzelnen diskutiert werden, und die

[1] Analyt. Chemistry **23**, 351 (1951). Philips Lab. Inc.,, Irvington-on-Hudson, N. Y.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 554 (1951). Philips Lab., Inc., Irvington-on-Hudson, N. Y.

sich natürlich verschieden stark auswirken, je nachdem, ob die Bestimmungen sich, beginnend mit Null, über einen schmalen oder einen weiten Konzentrationsbereich erstrecken sollen, oder ob sie zwischen zwei Festwerten richtig sein sollen. Für die beiden erstgenannten Fälle dienen Methan, Kohlendioxyd und Propan als Beispiele störender Bestandteile; der letzte wird an Propan, Propylen und Äthylen dargestellt.

J. S. Ard und Th. D. Fontaine[1] teilen mit, daß sich *infrarot durchlässige Lösungsmittel* leicht herstellen lassen aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff durch Zusatz von 0,5—2,5% Triäaethylamin. Die hieraus resultierenden Mischungen sind im Bereich von 2—15 μ durchlässig und die Löslichkeit der Untersuchungsmaterialien, z. B. einiger für das Pflanzenwachstum wichtiger Säuren, ist darin gut. Die Verf. veröffentlichen einige Absorptionsspektra, an denen die verbesserte Durchlässigkeit gezeigt wird.

J. van Calker.

Die Bestimmung von Butylalkohol und Butyläther in Butylmethacrylat führen I. Kössler und J. Vodehnal[2] infrarot-spektroskopisch durch. Die größten Absorptionsunterschiede bei diesen drei Verbindungen wurden im Bereich von 1000—1200 cm^{-1} gefunden. Zur Ermittlung des Butylalkohols wurden, wie dies dafür schon R. B. Barnes, U. Liddel und V. Z. Williams[3] getan haben, $\nu_1 = 1030\ cm^{-1}$ und für Butyläther $\bar{\nu}_2 = 1125\ cm^{-1}$ gewählt. Für beide Wellenlängen stellt man die Absorption aller drei Stoffe fest. Arbeitet man stets mit gleicher Küvette, so kann man ihre Dicke in den Extinktionskoeffizienten einbeziehen. Die Extinktion E, für die Wellenlänge $\bar{\nu}$ und Probe x ist durch den Ausdruck

$$E(\bar{\nu}, x) = \log \frac{I_0(\bar{\nu})}{I(\bar{\nu}, x)} = k_{bm}(\bar{\nu}) \cdot C_{bm}(x) + K_{ba}(\bar{\nu}) \cdot C_{ba}(x) + K_{be}(\bar{\nu}) \cdot C_{be}(x)$$

gegeben, in dem I_0 die ursprüngliche Strahlenintensität und I die Intensität nach Durchgang durch die Probe ist, während k den Extinktionskoeffizienten bei vorliegenden Versuchsbedingungen einschließlich Küvettendicke, C die Konzentration und die Indices *bm*, *ba*, *be* von K und C die Zugehörigkeit zu Butylmethacrylat. alkohol und -äther bedeuten. Die einzelnen Koeffizienten für $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$ werden in üblicher Weise experimentell bestimmt. Aus der Beziehung $C_{bm}(x) + B_{ba}(x) + C_{be}(x) = 100$, den bekannten Koeffizienten und der oben erwähnten Gleichung läßt sich in beliebiger Probe die Konzentration berechnen. Im Falle geringer Verunreinigungen ist das Verhältnis I_0/I zu klein. Deshalb wählt man zweckmäßig die Intensität nach Durchgang durch reines Butylmethacrylat (a) und das Analysenmuster. Es gilt dann

$$E(a) = \log \frac{I_0}{I(a)} = K_{bm} \cdot C_{bm}(a);\ C_{bm}(a) = 100$$

sowie

$$E = E(x) - E(a) = \log \frac{I(a)}{I(x)} = C_{ba}(x) \cdot (K_{ba} - K_{bm}) + C_{be}(x) \cdot (K_{be} - K_{bm}).$$

In entsprechender Weise werden Eichkurven ermittelt, mit deren Hilfe der Prozentgehalt des Butylalkohols und Butyläthers abgelesen werden kann. H. Freytag.

Die Bestimmung von Diaethylenglykol-Dinitrat und Nitroglycerin durch Infrarotspektroskopie wird durch Shraga Pinchas[4] beschrieben. Verf. benutzt hierzu die

[1] Analyt. Chemistry **23**, 133 (1951). Agricult. Res. Center, Beltsville, Md.

[2] Chem. Listy **45**, 87 (1951). [Tschechisch] Phys.-chem. Institut der Karls-Univ. Prag und Forschungsinst. für plastische Stoffe, Pardubice.

[3] Analyt. Chemistry **15**, 653 (1943).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 201 (1951). Weizmann Inst. of Sci., Rehovoth, Israel.

selektiven Absorptionsmaxima bei 1140 cm^{-1} für das Dinitrat und bei 1270—1280 cm^{-1} für Nitroglycerin. Man kann die beiden Stoffe nebeneinander mit Fehlern bestimmen, die 10% nicht übersteigen. Aromatische Nitroverbindungen stören nicht. Für die Untersuchung wird ein PERKIN-ELMER Infrarotspektrometer Modell 12 C verwendet.

Anhand zahlreicher Absorptionsspektra zeigen C. W. YOUNG, R. B. DUVALL und N. WRIGHT[1] die Möglichkeit einer *Charakterisierung der Benzolring-Substitution durch Infrarotspektra*. Man erkennt im Bereich von 5—6 μ deutlich charakteristische Unterschiede im Verlauf der Absorptionskurven je nach Zahl und Anordnung der substituierten Gruppen. Aus den Beobachtungen ergeben sich eine Reihe von analytischen und theoretisch-strukturchemischen Anwendungsmöglichkeiten.

Die Infrarotanalyse von Phenol, Kresol, Xylenol und Aethylphenol mit einem UR-Spektrometer, Modell PERKIN-ELMER, 12 B, beschreiben R. A. FRIEDEL, L. PIERCE und J. J. MCGOVERN[2]. Die Verf. arbeiten mit Lösungen in Schwefelkohlenstoff unter Verwendung von Normalspektren, die vorher zur Eichung des Verfahrens ausgemessen wurden. Die verwendeten Wellenlängen, Spaltbreiten, Konzentrationen usw. werden in Tabellenform mitgeteilt.

J. SEIDMAN[3] behandelt die *Infrarot-Analyse von cis- und trans-Dekahydronaphthalin* unter Verwendung eines registrierenden Infrarot-Spektrometers Modell Perkin-Elmer, 12 B. Die Isomere liefern unterschiedliche Absorptionsspektren, die im einzelnen dargestellt werden. So ergibt sich eine Möglichkeit, auf Grund einer Verfahrenseichung die Analyse durchzuführen, für die eine Arbeitsvorschrift angegeben wird. J. VAN CALKER.

E. A. COULSON, J. L. HALES und E. F. G. HERINGTON[4] berichten über *eine Bestimmung von Wasser in Pyridin und seinen Homologen durch Ultrarotabsorption*. Die Methode beruht auf einer Beobachtung von BOSSCHIETER, ERRERA und GASPART[5], daß die Stärke der Absorptionsbande 3450 cm^{-1} im Pyridin vom Wassergehalt abhängig ist. Sie ordnen diese Schwingung einer Wasserstoffbrückenbindung zu. Durch quantitative Auswertung der Spektren lassen sich bis zu 0,002% Wasser in nur 0,1 ml der Basen rasch bestimmen. Die Bereitung und Handhabung wasserfreier Basen wird beschrieben.

L. W. DAASCH und D. C. SMITH[6] haben im Bereich von 450—5000 cm^{-1} die Ultrarotspektren von 60 Phosphor enthaltenden Verbindungen aufgenommen. Charakteristische Frequenzen werden angegeben: P-H 2350—2440 cm^{-1}, P-F 850 bis 980 cm^{-1}, P-Cl 430—585 cm^{-1}, $P^+ \rightarrow O^-$ 1170—1310 cm^{-1}, $P^+ \rightarrow S^-$ 700—770 cm^{-1}, P-C (aliph.) 650—750 cm^{-1}, C_6H_5-P 1000 und 1440 cm^{-1}, P-O-H 2550—2700 cm^{-1}, P-O-C 1030—1090 cm^{-1}, Phosphinsäuren bei 1665 cm^{-1}.

T. V. PARKE, A. M. RIBLEY, E. E. KENNEDY und W. W. HILTY[7] beschreiben eine *Methode zur quantitativen Bestimmung pharmazeutischer Präparate, die Acetylsalicylsäure, Coffein und Codein oder Thenylpyramin* enthalten. In Chloroform gelöst,

[1] Analyt. Chemistry **23**, 709 (1951). The Dow Chemical Co., Midland, Mich.
[2] Analyt. Chemistry **22**, 418 (1950). Bureau of Mines, Bruceton, Pa. u. Koppers Co., Inc., Mellon Inst., Pittsburgh, Pa.
[3] Analyt. Chemistry **23**, 559 (1951). Sinclair Refining Co., Harvey, Ill.
[4] J. chem. Soc. (Lond.) **1951**, 2125.
[5] Physica **5**, 115 (1938).
[6] Analyt. Chemistry **23**, 853 (1951). Naval Res. Lab., Washington, D. C.
[7] Analyt. Chemistry **23**, 953 (1951). Eli Lilly a. Co., Indianapolis, Ind.

lassen sich Acetylsalicylsäure, Phenacetin und Coffein durch Ultrarotabsorption im Bereich von 5—7 mμ nebeneinander bestimmen. Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff kann Codein gelöst, und durch die Stärke der Absorptionsbande bei 10,62 mμ analysiert werden. Der Gehalt an Thenylpiramin wird durch Ultraviolettabsorption bestimmt. In den Beleganalysen liegen die Fehler unter 2%. Da eine Bestimmung in etwa einer Stunde durchgeführt werden kann, ist diese Methode für laufende Betriebsanalysen geeignet. Die Ultrarotabsorption wurde in einem Doppelstrahlspektographen mit Steinsalzprisma gemessen. W. Bues.

Radiochemische Analyse. Den Radiochemikern ist seit langer Zeit die Tatsache bekannt, daß beträchtliche Verluste durch Adsorption an der Glaswand der Gefäße, Pipetten usw. beim analytischen Arbeiten auftreten können. Von H. M. Hershenson und L. B. Rogers[1] wurde eine Untersuchung über die Größe des Adsorptionsbetrages von Silber-Ionen in 0,1 n $HClO_4$-Lösung in einer Mikropipette angestellt. Sie verwendeten dazu das Radioisotop ^{111}Ag, das sie in trägerfreier Form aus Neutronen-bestrahltem Palladium isolierten. Die Konzentration des Ag-Indicators wurde zu weniger als 10^{-8} m gefunden. Die höheren Konzentrationen wurden durch Zugabe von einer Standard-Ag-Lösung hergestellt. Eine 50 μl Kirk-Pipette wurde mit konz. HNO_3 gereinigt, mehrmals mit Wasser gespült, darauf mit KSCN-Lösung gefüllt und wiederum mit Wasser gut gewaschen. Nach dieser Vorbehandlung wurde die Pipette mit der indizierten Ag-Lösung gefüllt. Durch mehrmaliges Auswaschen mit Rhodanidlösung wurde der an der Wand adsorbierte Anteil erfaßt. Als Ergebnis wurde gefunden, daß beispielsweise bei einer 10^{-6} m Ag-Lösung der Verlust 1,67% beträgt und der Fehler, der durch solche Adsorption entsteht, bei kleinen Ag-Mengen nicht vernachlässigt werden darf.

D. D. van Slyke, R. Steele und J. Plazin[2] beschreiben eine Arbeitsmethode, die *Gesamt-Kohlenstoffbestimmung einer organischen Substanz* mit einer gleichzeitigen Messung der ^{14}C-Aktivität zu verbinden. Die Kohlenstoffverbindung wird nach D. D. van Slyke und J. Folch[3] durch eine nasse Veraschung der Probe und manometrische Messung des freigesetzten CO_2 durchgeführt. Dieses $^{14}CO_2$ wird für die Radioaktivitätsmessung verwendet. Proben mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,1—15 mg können untersucht werden. Für die radioaktive Messung werden 2 Wege aufgezeichnet.

1. $^{14}CO_2$ wird als $BaCO_3$ niedergeschlagen, der Niederschlag auf eine gesinterte Glasfritte aufgebracht und das feste Präparat sodann in einem fensterlosen Methan-„flow"-Zählrohr (mit Proportionalverstärker) gemessen.

2. Das radioaktive $^{14}CO_2$ wird unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen, um Luft und Feuchtigkeit vollkommen auszuschließen, in ein Gaszählrohr (Proportional-Verstärker-Anlage) eingebracht.

Nach dieser Methode wird die spez. Aktivität sofort im absoluten Maß „microcurie pro Gramm Kohlenstoff" angegeben. Flow-counter und Gaszählrohr sind aufeinander geeicht, so daß auch bei der Messung im flow-counter absolute spez. Aktivitäten angegeben werden können. Die Empfindlichkeit der 2. Methode ist höher, da bei der Gasmessung keine Aktivitätsverluste durch Selbstabsorption und nur ca. 11% Verlust, durch die Zählrohrgeometrie bedingt, auftreten.

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 219 (1952). Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass.

[2] J. of Biol. Chem. **192**, 769 (1951). Brookhaven National Labor., Upton, New York.

[3] J. of Biol. Chem. **136**, 509 (1940).

Bei sehr kleinen Substanz-Proben ist die Empfindlichkeit der ^{14}C-Gasmessung etwa um den Faktor 3—6 höher, während bei größeren Substanzmengen die Gasmessung etwa um den Faktor 100 dem „flowcounter" überlegen ist. Die Gasmessung hat den Vorzug, daß keine Wägung mehr notwendig ist und allein das aktive $^{14}CO_2$-Gasgemisch zu transferieren ist. Diese einfache Manipulation bedeutet einen beachtlichen Arbeits- und Zeitgewinn, zumal das bei sehr kleinen Substanzmengen z. T. sehr mühsame Herrichten der $BaCO_3$-Präparate entfällt. Auch ist die Gewichtsspanne, in der Proben gemessen werden können, im Gaszählrohr größer.

Eingehend werden die verschiedenen Arbeitsprozesse und Geräte beschrieben. An Hand von Eichkurven und Zählrohrcharakteristiken werden die Relationen zwischen Probengewicht, Aktivität und notwendiger Zählzeiten ausführlich diskutiert.

M. W. Biggs, D. Kritchevsky und Martha R. Kirk[1] berichten über ein Verfahren zur Untersuchung von *Proben, die doppelt mit radioaktivem Wasserstoff und Kohlenstoff* markiert waren. Den Stoffwechsel des Cholesterins betreffende Untersuchungen machten diese doppelte Markierung mit ^{14}C und Tritium notwendig. — Die markierten Proben werden in das Verbrennungsrohr eingebracht und in der üblichen Weise über CuO verbrannt. Das entstandene „Tritiumoxyd-Wasser" wird durch eine eisgekühlte Falle herausgenommen, während das $^{14}CO_2$ in NaOH-Lösung absorbiert und als $BaCO_3$ gefällt wird. — Für die radioaktive Messung des Tritiums wird das „Tritiumoxyd-Wasser" mit Li-Al-Hydrid zu Wasserstoffgas umgesetzt und das Gas bei etwa 1 Atu in einer Ionisationskammer zur Messung gebracht. Die Überführung des Gases geschieht mit Hg und einer Töpler-Pumpe. Das Wandmaterial zeigt kein sogenanntes „Gedächtnis" für die Radioaktivität, so daß die Apparatur nach 30 min Pumpzeit für eine neue Analyse verwendet werden konnte. — $Ba^{14}CO_3$ wurde im Flow-counter oder mit noch größerer Genauigkeit in einer Ionisationskammer als CO_2-Gas gemessen.

Eine genaue Bestimmung von Radio-Niobium aus einer Lösung, die lösliche Phosphate enthält, ist deshalb schwierig, weil das aus saurer Lösung gefällte Nb_2O_5 größere Mengen Phosphat (^{32}P) mitreißt (Bildung von unlösl. Nb-Phosphat.) Aus den Uran-Spaltprodukten kann daher Nb nach der üblichen Methode nicht bestimmt werden. Nun wird auch das Jodat-Ion ähnlich wie das Phosphat-Ion bei der Fällung des Nb_2O_5 mitgerissen. R. B. Hahn und C. L. Burros[2] beobachteten, daß in Gegenwart beider Anionen-Arten das Verhältnis ihrer Konzentration im Nb_2O_5-Niederschlag abhängig ist von ihrer ursprünglichen Konzentration in der Lösung. Beispielsweise unterdrückt eine hohe Jodat-Konzentration weitgehend die Mitfällung des Phosphates. Das Jodat läßt sich dann durch Waschen mit verdünntem NH_4OH und Verglühen entfernen. Auf Grund dieser Beobachtungen wurden mehrere Nb-Bestimmungen durchgeführt und so die Störung durch Radio-Phosphat (^{32}P) umgangen. Die Analysenwerte zeigen ein gutes Ergebnis, die Störung durch andere radioaktive Körper aus der Uranspaltung, so durch Ba, Ce, Ru, Sr, Zr hielt sich in befriedigenden Grenzen.

Über Bestimmungsmethoden zum Nachweis kleiner Mengen von J-131 im Urin berichten W. E. Goodwin und W. D. Harris[3]. Für die Diagnostik der Schilddrüsenerkrankungen hat die Verwendung von ^{131}J weitgehende Bedeutung erlangt. Durch Benutzung von Szintillations-Zählern gelingt es den Verfassern, mit

[1] Analyt. Chemistry **24**, 223 (1952). Univ. of California, Berkeley 4, Calif.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1713 (1951). Oak Ridge National Labor., Oak Ridge, Tenn.

[3] J. Labor. a. Clin. Med. **38**, 470 (1951).

kleinsten Dosen J-131 (1 μ C) bei ihren Untersuchungen auszukommen. Strahlenschädigungen werden so gänzlich ausgeschaltet. Urinproben von je 250 ml werden direkt mit aufgesetztem Kristallzähler gemessen. Kristallzähler haben bekanntlich ein sehr großes Ansprechvermögen für γ-Strahlung. Diese Methode eliminiert weitgehend Fehlermöglichkeiten, die sonst durch Absorption der Strahlung, durch das Pipettieren oder durch die Herstellung trockener Meßproben entstehen können. Die mitgeteilten Ergebnisse zeigen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens.

Aktivierungsanalyse. *Über die Bestimmung des Antimons durch Aktivierungsanalyse* berichten J. E. Hudgens jr. und P. J. Cali[1]. Der große Wirkungsquerschnitt des Antimons für den Neutronen-Einfang und die relativ langen Halbwertszeiten der entstehenden Radioisotope machen das Antimon für die Aktivierungsanalyse sehr geeignet. Diese einfache und zeitsparende Mehode gewinnt seit der Verfügbarkeit großer Neutronenintensitäten im Pile immer größere Bedeutung. Die mittlere Grenze der Nachweisbarkeit der Elemente und speziell des Antimons liegt bei etwa 10^{-8} bis 10^{-9} g pro Gramm Substanz. Die Nachweisbarkeit ist in erster Linie von der verfügbaren Neutronendichte, dem Wirkungsquerschnitt des Elementes und von der Expositionszeit abhängig. Durch (n, γ)-Reaktion entstehen aus dem Sb neben einigen kurzlebigen Isomeren die wichtigen Isotope ^{122}Sb, HZ = 2,8 d und ^{124}Sb, Hz = 60 d. Es wird gezeigt, daß sich aus den kernphysikalischen Daten die Radioaktivität jedes der beiden Isotopen leicht berechnen läßt. Die Größe des Neutronenflusses wird experimentell durch die Aktivierung einer Vergleichsprobe von bekanntem σ (Wirkungsquerschnitt) festgelegt. Gegebenenfalls muß man, wenn das Element in dieser Eichprobe ein sehr großes σ besitzt und daher sehr viele Neutronen weggefangen werden, eine Korrektur vornehmen. In der Praxis ist bei kleinen Proben die Korrektur jedoch meist zu vernachlässigen.

Die auf Sb zu prüfende Substanz wird in einer Quarzampulle eingeschlossen, etwa 2 Wochen im Pile bestrahlt, und das Sb wird dann chemisch abgetrennt. Dies läßt sich auf verschiedene Weise durchführen. So kann einmal Sb mittels Chrom(II)-chlorid isoliert oder als Pyrogallat zur Fällung gebracht werden. Auch die Fällung als Doppelsalz $Cs_3Sb_2Cl_9$ hat sich als sehr brauchbar erwiesen. Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Trennung, wenn Radiozirkon gleichfalls zugegen ist. Die Verfasser empfehlen dann, das Sb als $SbCl_3$ zu destillieren und durch nachfolgende Elektrolyse oder $CrCl_2$-Fällung zu reinigen. Die Radioaktivitätsmessung geschieht mittels dünnwandigem Glockenzählrohr. Die Meßproben werden stets unter gleichen Bedingungen als Sb-Metall verglichen, so daß die Schwierigkeiten einer Absolutmessung entfallen.

Bezüglich des ^{124}Sb wurde bei einer Radioaktivität von etwa 400 Zerfällen pro min 1 μg Sb erfaßt. Die Verfasser untersuchten eine Reihe von ZrO_2-Proben, die einen Sb-Gehalt in der Größenordnung von 0,5 Teilen je Million aufwiesen. Die mitgeteilten Analysenergebnisse zeigen eine Genauigkeit von 5—10%. Die allgemeine Arbeitstechnik und Anwendbarkeit der Methode wird diskutiert.

Radioaktives Calciumorthophosphat hat für Tracer-Untersuchungen in Fragen der Düngemittelbewertung große Bedeutung erlangt. Radioaktives Phosphat von sehr hoher Aktivität kann man leicht herstellen, indem man ein Phosphat-Salz mit langsamen Neutronen beschießt: $^{31}P(n, \gamma) \longrightarrow {}^{32}P\beta^-$; HZ = 14,3 d.

Es zeigte sich jedoch nun, daß die Kernreaktion auch chemische Reaktionen zur Folge hat und daß die ^{32}P-Rückstoßatome zu einem großen Teil nicht mehr im Molekülverband des Orthophosphats zu finden sind. Die radioaktiven Atome sind

[1] Analyt. Chemistry **24**, 171 (1952). U. S. Atomic Energy Comm. New Brunswick, N. J.

zum Teil als Phosphit-Ionen und z. T. als Pyrophosphat-Ionen zu finden. Da kein nennenswerter Isotopenaustausch zwischen diesen Formen vorliegt, liegt es auf der Hand, daß etwa im biologischen Experiment sehr große Fehler bei der Nichtberücksichtigung dieses Phänomens auftreten können, zumal die Pflanzenzelle in der Lage ist, wie Tracer-Experimente gezeigt haben, zwischen verschiedenen Phosphatformen gut zu unterscheiden.

A. J. MacKenzie und J. W. Borland[1] weisen darauf hin, daß ein „Nichtorthophosphat"-Anteil in wechselnden Mengen auftritt, wenn man z. B. K_2HPO_4 oder ein tertiäres $Ca_3(PO_4)_2$ mit Neutronen aktiviert. Wurde $Ca_3(PO_4)_2$ nach der Neutronen-Aktivierung längere Zeit (91 Std) auf 500° erhitzt, so konnte der „Nichtorthophosphat"-Anteil auf ein sehr kleines Maß reduziert werden. (Höhere Temperaturen verändern das Ausgangsmaterial, während niedere den Nichtorthophosphat-Anteil nicht herabsetzen können.) Durch die Erhitzungsmethode wurde das Material für Pflanzenuntersuchungen verwendbar gemacht. — Nach Entfernung radioaktiver Kationen mittels einer Austauschersäule wurde das Orthophosphat als Molybdat bestimmt. Das „Nichtorthophosphat" ergab sich aus der Differenz von Gesamtphosphor minus Orthophosphat. Durch stufenweise Extraktion des $Ca_3(PO_4)_2$ mit verdünntem HNO_3 wurde versucht, eine Änderung in der Verteilung der Phosphorformen im Innern des Kristallkornes nachzuweisen. Die Unterschiede sind nicht signifikant. Die Radioaktivitätsmessung wurde in der üblichen Weise, größtenteils mit Hilfe von Flüssigkeitszählrohren, durchgeführt.

Durch Messung der γ-Strahlung der radioaktiven Folgeprodukte bestimmt F. Běhounek[2] den *Uran- und Thorium-Gehalt von Gesteinen*. Für seine Untersuchungen verwendet er γ-Zählrohre mit einem Cu-Mantel von 150 μ Wandstärke und einer Länge von 20 cm. Die Gesteinsproben werden fein gepulvert in einen luftdicht abzuschließenden Zylinder von 8 l bzw. 58 l (d. h. 15 kg bzw. 80 kg Fassungsvermögen) eingefüllt. Die genaue Bestimmung des Nulleffektes der Anordnung ist von Wichtigkeit. Das Material für die Blindmessung muß dieselbe Dichte besitzen. Er verwendet dazu gewöhnlichen Sand oder NaCl, bzw. Na_2CO_3 als inaktive Füllsubstanz.

Im Falle des kleinen Behälters entsprechen einer Aktivität von 100 Teilchen pro min insgesamt 6,50 g Uran, d. h. einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ g Uran pro g Probe. Bei Verwendung des großen Gefäßes wird das Verhältnis besser: 100 Teilchen pro min entsprechen 1,6 g Uran, d. h. 20 μg Uran pro g Substanz einer mittleren Dichte von 1,5 g/ml.

Der Verfasser zeigt, daß die Genauigkeit der Methode noch bei einer Uran-Konzentration von 1 μg pro g Material unter 10% liegt, allerdings bei einer Zähldauer von über 1 Std. Der Thoriumgehalt eines Stoffes läßt sich auf analoge Weise bestimmen. Da die γ-Strahlung von einem g Uran, wenn es im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten ist, (bei Berücksichtigung der Strahlenabsorption unter den jeweiligen Versuchsbedingungen) äquivalent mit der γ-Strahlung von 1,86 g Thorium ist, kann dieses Element etwa mit derselben Genauigkeit bestimmt werden, allerdings mit der Einschränkung, daß es allein vorliegt.

Eine Mischung beider Elemente, wie sie meist in den Mineralien vorliegt, kann nur analysiert werden, wenn eine Komponente, entweder das Uran oder das Thorium chemisch bestimmt wird. Die Differenz von Gesamtaktivität minus der berechneten Aktivität der chemisch bestimmten Komponente ergibt die andere Komponente.

Auf solche Weise können $1{,}86 \cdot 10^{-6}$ g Thorium pro Gramm Gestein mit einem Fehler von $\pm 15\%$ nachgewiesen werden. W. Herr.

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 176 (1952). U. S. Dept. of Agric. Beltsville, Md.

[2] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 699 (1950).

Massenspektrometrie. *Die Analyse von mono-Deuteroparaffinen* (C_1—C_4) bietet gewisse Schwierigkeiten, die D. P. Stevenson und C. D. Wagner[1] erfolgreich mit dem Massenspektrometer lösten. Im allgemeinen sind für quantitative Analysen reinste Eichsubstanzen erforderlich, die es aber für Monodeuteroparaffine noch nicht gibt. Es sind deshalb besondere Methoden erforderlich.

Bestimmung von Olefinen: Wegen der Natur des Ionisationsprozesses ist das Appearencepotential des Ionenbruchstücks $C_nH_{2n}^+$ in dem Massenspektrum des Paraffins C_nH_{2n+2} oder $C_nH_{2n+1}D$ notwendigerweise 1,1—1,4 eV größer als das Appearencepotential des Ions $C_nH_{2n}^+$ im Massenspektrum des Olefins C_nH_{2n}. Es ist dies die Dehydrierungsenergie der Paraffine C_2—C_4, die zwischen 27 und 33 kcal/mol = 1,2—1,4 eV liegt. Es sollte daher möglich sein, das Massenspektrum des fraglichen Paraffins bei so niedrigen Elektronenstoßspannungen aufzunehmen, daß nur $C_nH_{2n}^+$ auftritt, wenn C_nH_{2n} als Verunreinigung vorhanden ist. Im Falle der Deuteroparaffine sollten die Erfassungsgrenzen für C_nH_{2n} niedriger sein als für gewöhnliche Paraffine, da die Bildung von $C_nH_{2n}^+$ aus $C_nH_{2n+1}D$ die Beseitigung von HD aus dem Molekülion fordert, ein Vorgang geringerer Wahrscheinlichkeit als der der Entfernung von H_2 aus C_nH_{2n+2}. Diese Erwartung wurde bestätigt an Äthylen in D-Äthan und Propylen in D-Propan-1 und -2. Mit steigender Kohlenstoffzahl verliert die Methode nicht an Empfindlichkeit, weil die Wahrscheinlichkeit des durch den Elektronenstoß induzierten Vorganges $C_nH_{2n+2} + e^- \rightarrow C_nH_{2n}^- + H_2 + 2e^-$ abnimmt.

Bestimmung von nichtdeuterierten Alkanen: Präparate von monodeuterierten Paraffinen enthalten als Verunreinigung gewöhnliche Paraffine. Es können verschiedene Methoden zur Bestimmung der Verunreinigung benutzt werden.

Eine schwierige, aber immer anwendbare Methode ist die Überführung aller Wasserstoffatome eines Teils der Substanz in eine Mischung von H_2, HD und D_2 und darauf folgend die Bestimmung der relativen Konzentration des isotopischen Wasserstoffs und damit des Atomverhältnisses H zu D im Präparat. Die bequemste Umwandlung ist der Umsatz mit metallischem Chrom bei 800—1000° C unter Bildung von Chromcarbiden. Diese Methode ist besser als die Verbrennung zu Wasser. Das Massenspektrometer erlaubt eine genügend genaue Analyse von H_2. HD und D_2-Mischungen und zeigt gleichzeitig die vollständige Umwandlung des Kohlenwasserstoffs zu Wasserstoff an. Bei höheren Paraffinen wird wegen des Verhältnisses H : D die Bestimmung ungenau. Eine zweite Methode besteht in der Anwendung des gleichen Prinzips wie bei der Olefin-Analyse. Das Massenspektrum eines Monodeuteroparaffins kann bei so niedriger Elektronenstoßenergie gemessen werden, daß nur als Quelle für die Ionen m/q = 14 n + 2 (entsprechend $C_nH_{2n+2}^-$ oder $C_nH_{2n}D^+$) der C_nH_{2n+2}-Gehalt des $C_nH_{2n+1}D$ in Frage kommen kann. Die untere Grenze ist dabei bei 0,3% CH_4 in CH_3D mit 9 eV, 1% C_2H_6 in C_2H_5D mit 7 eV, 0,4% n-C_4H_{10} in n-C_4H_9D mit 7 eV und 1% i-C_4H_{10} in i-C_4H_9D mit 6 eV. Die fast gleiche Höhe der Appearencepotentiale von $C_3H_7^+$ und $C_3H_8^+$ macht diese Methode für C_3H_7D-Proben unverwendbar.

Die dritte Methode basiert, wie die zweite, auf der Messung der Massenspektra bei niedriger Elektronenenergie. Die spezifischen Intensitäten der meisten Ionen der Kohlenwasserstoffe sind lineare Funktionen der ionisierenden Elektronenenergie in einem begrenzten Ionisationsenergie-Bereich. Dieser beginnt etwa 1,5 bis 2,0 eV über dem Appearencepotential und erstreckt sich über 6—10 eV, oder solange, bis die spezifische Intensität 50—60% derjenigen zwischen 50 und 100 eV erreicht hat. Weiter ist in ähnlichen Fällen der Schnittpunkt der geradlinig extrapolierten Ionenausbeutekurve mit der Ionisierungsspannungsabszisse als Maß für

[1] J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5612 (1950). Shell Development Company, Emeryville, Calif.

das Appearencepotential angegeben worden. Daher ist, im Bereich der linearen Funktionen, das Verhältnis der Intensitäten $C_nH_{2n}D^+/C_nH_{2n+1}D^+$ im Massenspektrum der reinen $C_nH_{2n-1}D$ eine Konstante. Ebenso das Verhältnis $C_nH_{2n-1}^+/C_nH_{2n+2}^+$ bei reinem C_nH_{2n-2}. Die Unterschiede von $C_nH_{2n}D^+$ und $C_nH_{2n+2}^+$ usw. in den Appearencepotentialen beziffern sich nur auf die Unterschiede der Nullpunktenergie in der Größenordnung von 0,02—0,05 eV. Die Potentiale selbst betragen etwa 10—12 eV. Deshalb werden

$$\frac{(C_nH_{2n}D^+ \,/\, C_nH_{2n+1}^+)}{(C_nH_{2n+1}^+ \,/\, C_nH_{2n+2}^+)} = \Gamma$$

sein wobei Γ konstant ist auf $\pm 0{,}5\%$ in dem bestimmten Bereich der Ionisationsenergie (V^-). In dem bestimmten linearen Bereich von V^- kann die spezifische Intensität des Ions m q = 14 n + 2, entsprechend $C_nH_{2n+2}^+$ plus $C_nH_{2n+1}D^+$ geschrieben werden als:

$$i_m = S_m^h\,(P—H) + \Gamma\,(\varrho_{m-1})\,(i_{m+1})$$

wobei S_m^h die spezifische Intensität von $C_nH_{2n+2}^+$ (charakteristisch für reines C_nH_{2n+2}). (P—H) der Molenbruch von C_nH_{2n+2}, $(\varrho_m - 1)$ das charakteristische Verhältnis $\frac{C_nH_{2n+1}^+}{C_nH_{2n+2}^+}$, (i_{m+1}) die spezifische Intensität des Ions m/q = 14 n + 3, entsprechend $C_nH_{2n-1}D^+$ ist. Aus Messungen an reinem C_nH_{2n+2} und der Probe $C_nH_{2n+1}D$ bei zwei Ionisierungs-Elektronenenergien V^-_1 und V^-_2 in dem bestimmten linearen Bereich von V^- können zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten (P—H) und Γ erhalten werden. Damit die Gleichungen lösbar sind, ist erforderlich, daß S_m und ϱ_{m-1} verschiedene Änderungen mit geändertem V^- erfahren. In allen untersuchten Fällen wurde Γ auf $\pm$ 2% konstant gefunden.

Wegen der wachsenden Bedeutung *Deuterium-substituierter Kohlenwasserstoffe* ist die verallgemeinerte Anwendung der Methoden von Stevenson und Wagner[1] zur Bestimmung deuterierter neben undeuterierten Kohlenwasserstoffen interessant. Sie basieren auf der Messung der Massenspektra bei niedrigen Elektronenionisationsenergien und setzen voraus, daß die Appearencepotentiale der entsprechenden mono- oder undeuterierten Verbindungen sich nur durch die Nullpunktsenergie (0,02—0,05 eV) unterscheiden. A. W. Tickner, W. A. Bryce und F. P. Lossing[2] zeigen jedoch, daß die Ionisationspotentiale deuterierter Methane, mit Elektronenstoß gemessen, ganz erheblich voneinander abweichen. Zwischen CH_4 und CH_3D beträgt der Unterschied 0,04 $\pm$ 0,02 eV und gegenüber CD_4 0,18 $\pm$ 0,02 eV. Es ist deshalb möglich, daß größere Fehler entstehen, wenn die Methode allgemein auf deuterierte Methane ausgedehnt wird. Bei Äthylen und Acetylen liegt der Unterschied der Ionisationspotentiale innerhalb 0,02 eV. Es erscheint deshalb möglich, die Methode bei höheren deuterierten Kohlenwasserstoffen einzusetzen, doch wird sie unanwendbar, wenn das Appearencepotential störender Bruchstücke nicht um 1—2 eV größer ist als das des Ausgangsmoleküls.

J. N. Pitts jr., J. G. Calvert und F. E. Blacet[3] identifizierten Mikromengen von *n- und i-Propyljodiden*, die durch Photolyse aus n- und i-Butyraldehyden mit Joddampf entstanden waren. Durch Verwendung der Differenzen der relativen parent-peak-Intensitäten der primären und sekundären isomeren Jodide war es möglich, die Proben trotz Überdeckung des Spektrums der Alkylbruchstücke zu

[1] J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5612 (1950); siehe vorhergehendes Referat.
[2] J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5001 (1951). Nat. Res. Lab. Ottawa. Canada.
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1710 (1951). Univ. of California, Los Angeles, Calif.

untersuchen. Das Verfahren beruht auf der Messung des m/e-Wertes 170 der Probe. Kondensation der Probe und Bestimmung des Gesamtjodidgehaltes nach einer modifizierten VIEBÖCKschen[1] Methode. Die relative Intensität des unbekannten C_3-jodids wurde berechnet durch Division der Intensität des m/e = 170-Ionenstroms (gemessen in Volt über dem $2 \cdot 10^{10}$ Ω Gitterwiderstand der Elektrometerröhre) durch die Anzahl der Mole Jodid. Dieser Wert ist für die verschiedenen C_3-Jodide verschieden. Unter besonderen Bedingungen ergab sich für reines n-Propyljodid 1,96 ± 0,08 V/Mol., für i-Propyljodid 1,02 ± 0,03 V/Mol. Weiterhin können die m/e-Werte für 156 und 142 herangezogen werden, um die Gegenwart von Äthyl- und Methyljodid festzustellen.

H. E. LUMPKIN und B. W. THOMAS[2] geben eine Methode zur zuverlässigen *Bestimmung von Gesamtaromaten in Benzinen und Lösungsmitteln mit* einem Siedepunkt bis zu + 180° C an. *Benzol, Toluol, Gesamt-C_8-Aromaten* und *Gesamt-C_9-Aromaten* können unterschieden und bestimmt werden. Paraffine, Naphthene und Olefine stören die Messungen nicht. Es wird nach der „Konstant-Volumen-Röhren-Methode" gearbeitet, die von K. M. PURDY und R. J. HARRIS[3] veröffentlicht wurde. Das Volumen der Röhre beträgt etwa 0,001 ml. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit reinem Benzol, reinem Toluol, mit C_8-Aromaten und C_9-Aromaten. Tritt in den C_8- und C_9-Anteilen eine isomerische Verschiebung zwischen den einzelnen Analysenproben nicht auf, so kann die Eichung mit einem synthetischen Gemisch erfolgen, andernfalls empfiehlt sich die Kalibrierung mit den reinen Bestandteilen (Isomeren), in dem Verhältnis, wie sie annähernd in der Probe vorkommen. Als Ausgangsmasse (Parent Mass) dient für Benzol m/e = 78, für Toluol m/e = 92, für C_8 m/e = 106 und für C_9 m/e = 120. Die Verhältnisse der Ausgangsmassenintensitäten zu den Eichintensitäten ergibt die Menge der Aromaten in den betreffenden Molekulargewichtsgruppen. Der Gesamtaromatengehalt errechnet sich aus der Addition der Gruppen. Nachfolgende Gleichung zeigt ein Berechnungsbeispiel für Toluol:

$$\text{Vol. \% Toluol} = \frac{M_{92} - \frac{\%\ C_9}{100} \times A\,(92 - C_9) - \frac{\%\ C_8}{100} \times A\,(92 - C_8)}{A\,(92 - \text{Toluol})}$$

worin M die Mischungspeakhöhe, A die Eichpeakhöhe und (A [92-Toluol]) den A-Wert bei Masse 92 für Toluol angibt.

Die schwersten Aromaten werden zuerst berechnet, dann die nächst leichteren usw. bis zum Benzol.

Die Genauigkeit der Methode, überprüft an bekannten Mischungen mit Paraffin-, Naphthen- und Olefingehalt, beträgt ± 1 Vol. %, doch sollte der Gehalt an C_9-Aromaten 10—15 Vol. % nicht übersteigen.

Bei Roherdölen ist die Stickstoffbestimmung nach DUMAS mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, weil sich oft statt Stickstoff bis zu 1—2% Stickoxyde bilden. Nach R. VAN METER, C. W. BAILEY und E. C. BRODIE[4] läßt sich durch Analyse des durch die Verbrennung gewonnenen Gasgemisches mit einem Massenspektrometer der durch die Stickoxydbildung entstehende Fehler korrigieren.

Viel angewendet wird in USA die Methode von M. COHN und H. C. UREY[5] zur *Bestimmung von isotopischem Sauerstoff in Wasser*. Sie beruht darauf, daß die Wasserprobe mit CO_2 ins Gleichgewicht gebracht und dann im Massenspektrometer das

[1] VIEBÖCK, F., u. C. BRECHER: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** B, 3207 (1930).
[2] Analyt. Chemistry **23**, 1738 (1951). Humble Oil a. Refining C., Baytown Tex.
[3] Analyt. Chemistry **22**, 1337 (1950).
[4] Analyt. Chemistry **23**, 1638 (1951). US-Bureau of Mines, Laramie, Wyo.
[5] J. Amer. Chem. Soc. **60**, 679 (1938).

Verhältnis der Massenzahlen 44 und 46 ($CO^{16}O^{16}$ und $CO^{18}O^{16}$) gemessen wird. Aus diesem Verhältnis und den Gleichgewichtskonstanten kann der Sauerstoffgehalt errechnet werden. Ein Nachteil ist der große Zeitbedarf zur Einstellung des Gleichgewichtes. I. Dostrovsky und F. S. Klein[1] beschreiben nun ein durch einen Platindraht geheiztes Reaktionsgefäß, das ermöglicht, die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes von 4—12 Std auf 15 min herabzusetzen.

W. M. Hickam[2] entwickelte ein Verfahren zur *Schnellbestimmung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel in Kupfer* bis herunter zu 0,0001 Gewichts-Prozent. Durch Vakuumschmelzen einer Kupferprobe von 10– 20 g mit 5 g Kupferoxydzusatz mit Hochfrequenz und Messung des entstandenen Kohlendioxyds mit einem Massenspektrometer kann der Kohlenstoffgehalt bestimmt werden. Der Untergrund-Korrekturwert betrug 0,000025% C bei 10 g Einwaage.

Zur Sauerstoffbestimmung wird die Apparatur sorgfältig entgast. Die Probe wird unter Helium in einen Graphittiegel gegeben, im Hochvakuum mit Hochfrequenz geschmolzen und bei 1150° C entgast. Das entstandene Kohlenmonoxyd wird im Massenspektrometer analysiert. Eine Untergrundkorrektur des Massenspektrometers war erforderlich.

Die Schwefelbestimmung in Kupfer erfolgt durch 30minutiges Erhitzen der voroxydierten Probe durch Hochfrequenz im Hochvakuum auf 1100° C. Das gebildete SO_2 wird ausgefroren und im Massenspektrometer analysiert. Die Reproduzierbarkeit im Bereich von 0,0010% S ist ± 15%. Rasch.

Polarographie. H. J. Antweiler[3] beschreibt ein neues *Direktregistrierverfahren für polarographische Untersuchungen*. An Stelle der üblichen Aufzeichnung des Polarogramms durch einen Lichtzeiger auf lichtempfindlichem Papier und anschließendes Entwickeln, ein Verfahren, das vor allem durch die Papierverzerrung beim Entwickeln und Fixieren leidet, und auch an Stelle der mechanischen Registrierung mittels Tintenschreiber, deren Genauigkeit durch die Reibung des Schreiberstiftes begrenzt ist, sind durch die Entwicklung des Lichtlinienschreibers von H. Stabe[4] sämtliche Nachteile eliminiert worden: Hier wird der Lichtstrahl einer Quecksilberhochdrucklampe auf UV-Licht-empfindliches Papier ohne Entwicklung oder Fixierung und natürlich auch ohne Reibungseffekte direkt sichtbar aufgezeichnet. Trotz Nachdunkeln des Registrierpapiers bleiben die Kurven beliebig lange Zeit gut erkennbar[5]. K. Cruse.

Thallium läßt sich bei Anwesenheit von Blei polarographisch bestimmen, wenn man nach R. Přibil und Z. Zábranský[6] Blei-Ion durch *Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III)* koordinativ bindet. Das Halbwellenpotential von Thallium (—0,5 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode) wird nur in alkalischer, nicht aber in saurer Lösung durch Komplexon III verändert, wogegen das von Blei durch Komplexon in saurer Lösung erheblich negativer wird (bis gegen —1,1 Volt), solange der p_H-Wert der Lösung nicht unter 4 sinkt. Auch das Halbwellenpotential von Kupfer wird durch Komplexon negativer (gegen —0,3 Volt in saurer Lösung). Der Abstand der drei Halbwellenpotentiale ist somit genügend

[1] Analyt. Chemistry **24**, 414 (1952). Weizmann Inst. of Sci., Rehovoth, Israel.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 362 (1952). Westinghouse Res. Labor., East Pittsburgh, Pa.

[3] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 717 (1950). Chem. Inst. d. Univ. Bonn.

[4] Siehe E. Blamberg, Elektr. Meßgeräte, Wolfenbüttel 1948.

[5] Anm. d. Ref.: Ein derartiger Lichtlinienschreiber wird von der Fa. Hartmann & Braun, Frankfurt, hergestellt.

[6] Chem. Listy **45**, 427 (1951) [Tschechisch]. Univ. Prag.

groß, daß in gemischten Lösungen die Stromstufen des Kupfers, Thalliums und Bleis voneinander scharf getrennt erscheinen. Zwecks Bestimmung der drei Metalle versetzt man ihr schwach saures Lösungsgemisch mit Acetatpufferlösung (ein Gemisch gleicher Volumina von n Essigsäure und n Ammoniumacetatlösung) und 0,1 n Komplexonlösung und polarographiert. Tropfgeschwindigkeit 3,6 sec. Galvanometerempfindlichkeit $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ A. Die Thalliumbestimmung ist auch in Gegenwart von dreiwertigem Eisen möglich, das bei nicht allzugroßer Konzentration vor dem Thallium reduziert wird. Wismut stört, da es mit Thallium eine gemeinsame Stromstufe bildet. Die Verfasser geben auch eine Vorschrift zur *Thalliumbestimmung in biologischem Material* (Harn, Blut, Geweben).

Das polarographische Verhalten von Hydroxylamin untersucht Z. Vodrážka[1] und ermittelt die Bedingungen zu dessen polarographischer Bestimmung. An der Quecksilbertropfelektrode ist lediglich das Ion $NH_2(OH)H^+$ unter Verbrauch von 2 Elektronen reduzierbar. Wegen der großen Beweglichkeit des Dissoziationsgleichgewichtes $NH_2OH + H^+ \rightleftharpoons NH_2(OH)H^+$ wird Hydroxylamin aber auch in einem p_H-Bereich reduziert, in dem praktisch nur die freie Base existiert. Der volle Diffusionsstrom entspricht der Reduktion von Hydroxylamin zu Ammoniak nur in hinreichend gepufferter Lösung. In schwach gepufferter oder ungepufferter Lösung erscheint eine doppelte Stromstufe, die zu Schlußfolgerungen in quantitativer Hinsicht nicht geeignet ist. Die Höhe der Stromstufe ist der Konzentration des Hydroxylamins proportional, sie hängt aber auch vom p_H-Wert der Lösung ab, und ihre Form wird von der Pufferkapazität bestimmt. Es ist darum nötig, bei der Analyse und bei der Eichung die Lösung auf den gleichen p_H-Wert einzustellen und bei genau definierter Pufferkapazität zu arbeiten. R. Lang.

O. Ja. Batmanova[2] bestimmt *SO_2 in der Luft polarographisch.* An der tropfenden Quecksilberkathode erfolgt Reduktion der schwefligen Säure und man erhält eine deutlich ausgeprägte polarographische Stufe, wenn SO_2 in 0,1 n Salzsäure oder in 0,1 n Salpetersäure gelöst ist. Charakteristik der Capillare: Tropfzeit 3,94 sec, 0,783 mg Hg je Sekunde. Die zu untersuchende Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 10—15 l/Std durch Absorptionsgefäße geleitet, die mit 2,5 oder 5 ml 0,01 n Natronlauge oder Wasser beschickt sind. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichgeraden, erhalten bei Polarographierung einer Sulfitlösung in 0,1 n Salzsäure. Man trägt auf die Ordinate den Diffusionsstrom in mA, auf der Abszisse die Sulfitkonzentration in mMol/L auf. Die polarographische Bestimmung gibt die gleichen Werte wie das nephelometrische Verfahren. Die Empfindlichkeit ist abhängig von der Shuntierung des Galvanometers, sie beträgt z. B. bei einem Shunt 1/25 = $4{,}10^{-4}$ mg/ml. Stickoxyde, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Chlor beeinflussen nicht die Stufenhöhe und das Halbstufenpotential. A. Trofimov.

Die polarographische Bestimmung von Molybdän und ein neues *Verfahren zur polarographischen Nitrat-Bestimmung* wird von M. G. Johnson und R. J. Robinson[3] beschrieben. Ähnlich den Beobachtungen von Kolthoff[4] an Uranlösungen ist auch die Polarographie des Molybdäns durch eine katalytische Reduktion des Nitrats gestört, ein Vorgang, der aber zur Nitratbestimmung ausgenutzt werden kann.

---

[1] Chem. Listy **45**, 293 (1951). [Tschechisch] Techn. Hochschule Prag.

[2] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätsw.) **1951**, H. 12, 17 [Russisch].

[3] Analyt. Chemistry **24**, 366 (1952). Univ. of Washington, Seattle 5, Wash.

[4] Kolthoff, I. M., W. E. Harris und G. Matsuyama, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1782 (1944).

Zur Bestimmung von Molybdän wird nitratfreie Natriummolybdatlösung in 0,1 n Schwefelsäure mit 0,2 Mol Natriumsulfat je Liter als Leitsalz nach Belüften mit Wasserstoff in der üblichen Weise polarographiert (Kapillarkonstante 1,30 $m^{2/3}$ $sec^{-1/2}$). Es treten drei Stufen auf, deren erste bei +0,06 V (gemessen gegen gesättigte Kalomelelektrode) etwa $^1/_3$ der Höhe aller Stufen ausmacht und die dem Übergang $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ entspricht. Die Reduktion zum dreiwertigen Molybdän erfolgt in den beiden anderen Stufen (bei —0,29 und —0,60 V), deren relative Höhen sich mit dem p_H-Wert und der Molybdänkonzentration ändern. Die Reduktionsströme bei —0,15 und —0,90 V sind gut ablesbar und im Bereich einer Molybdatkonzentration zwischen 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-5}$ m letzterer proportional. Chlor-Ionen stören die Auswertung nicht.

Ist die Molybdatlösung nitrathaltig, so wird durch entstandenes Molybdän(III)-nitrat reduziert und eine dementsprechend zu große Stufenhöhe angezeigt. Wird daher in einer Lösung, die neben Nitrat z. B. $8{,}75 \cdot 10^{-5}$ Mole Natriummolybdat je Liter enthält, der Reduktionsstrom bei —0,75 V gemessen und von diesem Meßwert der zugehörige Reduktionsstrom nitratfreier Molybdatlösung subtrahiert, so erhält man zwischen den Konzentrationen $2 \cdot 10^{-1}$ und $7 \cdot 10^{-2}$ Mol Nitrat pro Liter Höhendifferenzen, aus denen eine allerdings nicht völlig geradlinige Eichkurve für eine *Nitratbestimmung* resultiert. Wird berücksichtigt, daß bei Gegenwart von Nitrat die Höhe der ersten Molybdänstufe oberhalb einer Konzentration von 10^{-4} m nicht mehr linear zur Konzentration geändert wird, dann können auch Molybdänkonzentrationen bis zu 10^{-4} m in nitrathaltiger Lösung noch zuverlässig bestimmt werden. K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von Molybdat in schwach saurer, mit Acetat gepufferter Lösung gibt nach R. Přibil und A. Blažek[1] gute Resultate, wenn die Probelösung *Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III)* enthält. Das Halbwellenpotential beträgt dann —0,63 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Man erhält eine gut ausgebildete Stromstufe, deren Höhe der Molybdatkonzentration proportional (geprüft wurde der Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-5} m) und die unabhängig von der Menge des vorhandenen Komplexons ist. Zwecks Bestimmung macht man die Molybdatlösung an Essigsäure, Ammoniumacetat und Komplexon je 0,1 m und polarographiert unter kathodischer Polarisation gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Wolfram stört nicht, selbst wenn seine Konzentration hundertmal so groß ist als die des Molybdäns. Auch mäßige Mengen $Eisen^{III}$ und $Kupfer^{II}$, die vor dem Molybdat, und nicht allzu große Mengen $Blei^{II}$, die nach dem Molybdat reduziert werden, beeinflussen die Ergebnisse nicht. Störend wirken Thallium und Wismut, die mit Molybdat eine gemeinsame Stromstufe bilden. Die Verfasser erprobten das Verfahren praktisch bei der *Analyse von Molybdänerzen.* R. Lang.

Für die Bestimmung von Jodidspuren in Kochsalz hat A. A. Vlček[2] folgende Methode ausgearbeitet: Das Jodid wird durch Brom zu Jodat oxydiert, welches dann polarographisch bestimmt wird. Allerdings ist die Jodatanalyse in hochprozentigen Kochsalzlösungen durch das Auftreten einer „Wasserwelle" gestört, die eliminiert werden muß. Im einzelnen wird folgende Vorschrift angegeben:

Ein Probe von $10 \pm 0{,}05$ g wird in 40 ml siedendem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 1—2 ml 0,1 n Schwefelsäure schwach angesäuert (Lackmus). Nach Zusatz von 3 Tropfen Brom wird gut geschüttelt und dann der Bromüberschuß durch Kochen vertrieben. Die heiße Lösung wird mit 1 ml 1,5 n Natronlauge versetzt, nach Abkühlen durch ein gehärtetes Filter gegeben und das Filtrat auf

[1] Chem. Listy **45**, 430 (1951) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 833 (1950). Univ. Prag.

50 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden so lange mit Stickstoff belüftet (mindestens 15 min) bis die Lösung bei — 0,6 V einen konstanten Diffussionsstrom aufweist. Dann wird mit einer besonders langsam tropfenden Quecksilberelektrode (Tropfzeit 4,5 sec, 1,26 mg Hg je Sekunde bei — 0,6 V gegen Bodenpotential) in Kompensationsschaltung polarographiert.

Die quantitative Analyse ist mit Eichkurven nicht möglich. Zur Auswertung des Polarogramms wird daher ein zweites nach Zusatz von 0,01—0,04 ml 0,05%iger Jodkaliumlösung aufgenommen und aus der Änderung der Stufenhöhe durch die Zugabe der Vergleichswert entnommen. Der Fehler der Analyse beträgt 2—8% und zwar wird der Jodidgehalt im Vergleich zu chemischen Methoden stets zu niedrig gefunden. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt günstigstenfalls 0,4—0,7 mg je Kilogramm Salz.

Die polarographische Bestimmung von Hormonen in wäßrigen Lösungen, die zusätzlich bis zu 25% Schutzkolloide enthalten[1] haben P. Ekwall, T. Lundsten und L. Sjöblom[2] an *Testosteronpropionat, Desoxycorticosteronacetat* und *Progesteron* mit Zusatz von Kaliummyristat, Natriumoleat, Natrium-Laurylsulfat, Natriummyristylsulfat, Natriumcholat oder Polyoxyäthylen-Sorbit-Oleat („Tween 80") untersucht. Hierfür ist die Methode von J. Eisenbrand und H. Picher[3] ohne weiteres nicht anwendbar, da die Kolloidzusätze — außerdem Na- und K-Ionen — stören. Es wird daher eine Extraktion vorgeschaltet, für die zur Vermeidung einer Emulsionsbildung folgende Vorschriften gelten:

Die Probe von 1—5 mg Hormon wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der trockne Rückstand fünfmal mit 20 ml Petroläther extrahiert, der Rückstand abfiltriert und sorgfältig nachgewaschen. Sämtliches Filtrat wird vereinigt abgedampft, bis die Hormone auskristallisieren.

Enthält die Lösung Cholat, so muß die wäßrige Lösung mindestens dreimal mit dem doppelten Volumen Petroläther extrahiert werden. Lösungen, die Tween 80 enthalten, werden 6—7 mal mit möglichst wenig Petroläther ausgeschüttelt.

Die kristallisierten Hormone werden in 96%igem Alkohol gelöst und so mit 1 m Lithiumchloridlösung aufgefüllt, daß eine 83%ige alkoholische Lösung entsteht, die 0,083 Mol Lithiumchlorid je Liter enthält. Nach Belüften mit durch Pyrogallol gereinigtem und mit 96%igem Alkohol gesättigtem Stickstoff wird zwischen 1,5 und 2,25 Volt und bei einer Tropfzeit von 0,6 sec (bei — 1,5 V) polarographiert. Gehalte zwischen 0,01 und 0,1 mg je Liter werden auf $\pm$ 5% erfaßt.

Die Löslichkeit der Hormone wird durch Zusatz von Schutzkolloiden stärker erhöht als die von polycyclischen Kohlenwasserstoffen.

Nach Untersuchungen von Yasushi Mashiko[4] erhält man bei der *polarographischen Bestimmung von β-Methylumbelliferon* in schwach bis stark alkalischer Lösung (p_H zwischen 7 und 10) der Konzentration proportionale Stufenhöhen. Das Halbstufenpotential ist ebenfalls eine lineare Funktion des p_H-Wertes, und zwar ist $E_{1/2} = -(1{,}767 + 0{,}032\ p_H)$ Volt, wenn die Konzentration etwa 10^{-4} molar, $m = 1{,}52$ mg Hg pro sec und $t = 3{,}7$ sec ist. Bei $p_H = 10{,}3$ zeigen auch *Umbelliferon, α, β-Dimethylumbelliferon, α-Äthyl-β-Methylumbelliferon* und *α-Propyl-β-Methylumbelliferon* einfache Reduktionsstufen, die bei —1,602, —1,916, —1,920 bzw. unter —1,920 Volt liegen. Die Reduktion ist stets mit dem Übergang nur eines Elektrons verbunden.

[1] P. Ekwall und L. Sjöblom, Acta chem. scand. **3**, 1179 (1949).

[2] Acta chem. scand. (Copenh.) **5**, 1383 (1951). Åbo Akademi, Åbo, Finnland.

[3] Z. physiol. Chem. **260**, 83 (1939).

[4] J. Pharmaceut. Soc. of Japan **72**, 18 (1952), [Japanisch], nach engl. Zus.fass. refer. Med. Faculty, Univ. of Tokyo.

Amperometrische Titrationen. *Eine amperometrische Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Wässern* wurde von W. Kemula und S. Siekierski[1] ausgearbeitet. Sauerstoff wird an der Quecksilbertropfelektrode zum Hydroxylion reduziert, welches auch quantitativ erfaßt werden kann, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden:

Läßt man zu 0,001 n Kaliumchloridlösung, die z. B. 0,00027 Mol Sauerstoff im Liter gelöst enthält, aus einer Mikrobürette 0,01 n Salzsäure mit höchstens dem gleichen Sauerstoffgehalt zufließen, und beobachtet die Anzeige eines hochempfindlichen Galvanometers, wenn zwischen Tropfelektrode und gesätt. Kalomelelektrode — 1,8 Volt angelegt sind, so wird von derjenigen Salzsäurezugabe ab ein Ausschlag feststellbar, bei der sämtliche aus der Reduktion des Sauerstoffs entstandenen Hydroxylionen neutralisiert sind und die Wasserstoffstufe in Erscheinung treten kann[2]. Der Salzsäureverbrauch ist dem Sauerstoffgehalt bis zu einer Konzentration von 0,00025 Mol Sauerstoff im Liter streng linear proportional. Eine Änderung der Tropfzeit der Quecksilberelektrode von 2 auf 4 sec sowie der durchströmenden Hg-Menge von 1,5 auf 3 mg je Sekunde sind ohne jeglichen Einfluß auf das Ergebnis. Allerdings ist der Salzsäureverbrauch von der Leitsalzkonzentration beträchtlich abhängig, ein Effekt, der für Leitsalzkonzentrationen zwischen 0,001 und 0,1 m völlig eliminiert werden kann, wenn mit Acetatpufferlösung an Stelle reiner Salzsäure titriert wird.

Bei Titration natürlicher Wässer muß zuvor neutralisiert werden, zweckmäßigerweise mit 0,5 n Salzsäure und Methylrot als Indicator, am besten unter gleichzeitigem Vergleich mit Standardacetatpufferlösung, der Methylrot zugesetzt wird. Nach diesem Verfahren in 20 ml Wasser ausgeführte Analysen stimmten mit Sauerstoffbestimmungen nach Winkler in 250 ml Wasser auf + 2,0 bis — 1,0% überein. K. Cruse.

Den Gebrauch von Komplexon III-Lösung als Maßflüssigkeit bei amperometrischen Bestimmungen von Wismut und gewissen anderen Metallen schlagen R. Přibil und B. Matyska[3] vor. Es werden die Einzelbestimmungen von *Bi*, *Fe*(III), *Ni*, *Pb*, *Zn* und *Cd* angeführt, sodann Bestimmungen von Bi in Gegenwart von Pb, Zn, Cd, Cr, Al, As, Co und Mn; Cu und vor allem Ag dürfen nur bedingt zugegen sein, Sb erfordert gewisse Zusätze und Sn muß zuvor als Metazinnsäure abgetrennt werden. Ein Beispiel zeigt die Analyse von Blei auf Spuren von Wismut. Alle Bestimmungen werden mit dem Polarographen von Heyrovský, einer gesättigten Kalomelelektrode als Vergleichselektrode und einer passenden, an die tropfende Quecksilberelektrode angelegten Spannung ausgeführt. Vor der Titration werden die Lösungen durch Einleiten von CO_2 entlüftet. Nach jedem Reagenszusatz erfolgt neuerliches Durchleiten von CO_2.

Für *Eisen* liegt das geeignete Potential um +20 bis +100 mV bei p_H 3—4,5. Die Bestimmung ist neben Mn, W, Mo, Erdalkalien usw. möglich. Für *Nickel* beträgt das anzuwendende Potential —1220 bis —1300 mV bei p_H 2—10, für *Blei* —600 bis —720 mV bei p_H 4—8 (ammonakalische Tartratlösung), für *Zink* —1200 bis —1450 mV in schwach saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung, für *Cadmium* —700 bis —920 mV. Chloride haben in allen Fällen einen ungünstigen Einfluß auf die Bestimmungen.

Zur Einzelbestimmung von *Wismut* bringt man die Nitratlösung mit Salpetersäure auf p_H 1—2, versetzt mit etwas Gelatinelösung und titriert mit 0,02 mol.

[1] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 1069 (1950). Univ. Warschau.

[2] Nach diesem Verfahren wird somit der Totalgehalt an Sauerstoff und nicht nur die Konzentration bestimmt.

[3] Coll. československ. chem. Commun. **16**, 139 (1951). Univ. Prag.

Komplexonlösung. Als Trägerelektrolyt können KNO_3, NH_4-acetat, $MgSO_4$, $KHSO_4$ usw. verwendet werden. Chloride sind möglichst zu vermeiden. Bi-Mengen von 2—20 mg können genau bestimmt werden, darunter stellen sich Fehler ein. Für Bi-Mengen über 20 mg verwendet man konzentriertere Maßflüssigkeit. Das an die tropfende Quecksilberelektrode angelegte Potential betrug —160 bis —200 mV.

Selbst große Bleimengen stören nicht. Die Bi-Bestimmung kann unverändert auch in Gegenwart von Zn, Cd, Cr, Al, As, Co und Mn angewendet werden. Kupfer bildet bei p_H 2 keine beständige Verbindung und stört daher durch seinen Diffusionsstrom. Silber darf nur in geringfügiger Menge bei Gelatinezusatz vorhanden sein. Bei Gegenwart von Antimon setzt man Natriumtartrat zu einer Endkonzentration von 0,3 m zu, stellt auf p_H 1,5—2 ein und verwendet ein Potential von —180 bis —200. Zinn stört unter allen Umständen. Man scheidet es daher mit Salpetersäure als Metazinnsäure ab. Abfiltrieren des Niederschlages ist nicht notwendig. Die durch Eisen(III) und Nickel verursachten Störungen werden durch Zusatz von Tartrat behoben.

Spurenbestimmung von Wismut in Bleisorten. (Die amperometrische Titration gibt genauere, etwas höhere Werte als die polarographische Bestimmung.) — Die Bleilösung in konzentrierter Salpetersäure versetzt man im Erlenmeyerkolben mit Natriumcitrat oder -tartrat bis zu einer Konzentration von 0,3—05 molar. Einen dabei entstehenden Niederschlag löst man mit mehr Salpetersäure auf und stellt mit Ammoniak und Natriumacetat auf p_H 2 ein. Man titriert einen entsprechenden Anteil der Lösung mit 0,02 mol. Komplexon(III)-lösung bei einem Potential von —180 bis —220 mV. Ein Zusatz von Gelatinelösung ist angebracht.

H. Zellner.

Die amperometrische Titration von Chloridspuren bei Verwendung der rotierenden Platin-Indicatorelektrode ist nach I. M. Kolthoff und P. K. Kuroda[1] umso genauer, je kleiner die Löslichkeit von Silberchlorid ist. Die Kurve, die die Stromstärke in Abhängigkeit von der verbrauchten Menge Silberlösung darstellt, hat eine zur Auffindung des Äquivalenzpunktes auswertbare Neigung erst dann, wenn ein hinreichender Überschuß an Silberlösung zugesetzt, somit die Löslichkeit des Silberchlorids entsprechend weit herabgedrückt wurde. Dieser Überschuß beträgt z. B. bei der Titration von 0,0001 n Chloridlösung mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung 80 bis 100%, wenn man bei der Zimmertemperatur arbeitet. Chloridlösungen von solcher Verdünnung können in Gegenwart neutraler Elektrolyte und 0,02% Gelatine auf 2% genau bestimmt werden. Freie Säure erfordert die Ausschaltung von Luftsauerstoff. Durch Titration bei Temperaturen unter 5° C erzielt man eine weitere Verbesserung der Genauigkeit. Die Löslichkeit von Silberchlorid wird verringert, die Neigung der Kurve infolgedessen steiler. Man kann dann 0,00005 n Chloridlösungen im neutralen Medium an der Luft noch mit 3% Genauigkeit bestimmen. Die Verfasser untersuchen den Einfluß von Gelatine und kommen zu dem Ergebnis, daß entweder die extrem kleinen AgCl-Teilchen, die in Gegenwart von Gelatine entstehen, leichter löslich sind als das gewöhnliche Silberchlorid, oder das kolloide Silberchlorid wirkt schwach depolarisierend auf die Elektrode.

R. Lang.

Die amperometrische Bestimmung von Zink in Messingen und Verzinkungsbädern führen A. A. Popel und A. J. Marunina[2] folgendermaßen aus: *Bestimmung von Zink in Messing.* Man löst 0,1—0,2 g Legierung in 5 ml Salpetersäure (1 : 1), erwärmt bis zur Entfernung der Stickoxyde, verdünnt auf 40 ml

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1306 (1951). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.
[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 658 (1950) [Russisch].

und bestimmt Kupfer elektrolytisch. Lösung und Waschflüssigkeiten werden nach der Entfernung von Kupfer im Meßkolben auf 100 ml verdünnt. Man versetzt 15—25 ml Lösung mit 1 ml 2 n Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser auf 50 ml. Diese Zinklösung wird mit 0,1 n Ferri-ferrocyanidlösung amperometrisch titriert. Man notiert alle 1—3 min nach Zugabe von 0,5 ml Titrationslösung die Galvanometeranzeige. Die Bestimmungsdauer beträgt 15—20 min. Die Methode gibt gut übereinstimmende Resultate mit denjenigen der elektrolytischen Bestimmung. — *Zur Bestimmung von Zink in Elektrolytbädern der Zinkatverzinkung* neutralisiert man 100 ml Elektrolyt mit 2 n Schwefelsäure und versetzt mit einem Säureüberschuß von 50 ml. Die Lösung wird auf 500 ml verdünnt und 20 ml werden mit 0,1 n Eisencyanidlösung titriert. — Bei der Bestimmung von Zink in sauren Verzinkungsbädern entfällt die Neutralisation der Lösung. Bestimmungsdauer in beiden Fällen 20—25 min. Die Titration wird mit einer einfachen Apparatur durchgeführt. Als Indicatorelektrode dient eine Hg-Tropfelektrode, als Vergleichselektrode eine gesättigte Kalomelelektrode.

Zur Bestimmung von Mangan, Chrom und Vanadin im Stahl und in Graueisen empfehlen G. A. Butenko und G. E. Beklešova[1] die amperometrische Titration mit Eisen(II)-Salzlösung der zunächst in die höchsten Oxydationsstufen übergeführten Metalle. Die Titration erfolgt an der rotierenden Platinelektrode[2]. Bei einer angelegten Spannung von 1,0 Volt bewirkt der erste Überschuß an Eisen(II)-Ionen einen Diffusionsstrom, wodurch die Stromkurve steil ansteigt. Die Vorbereitung der Metallsalzlösungen für die Titration erfolgt im wesentlichen in bekannter Art[3]. Vierwertiges Vanadin wird mit Permanganat zu Vanadinsäure oxydiert, der Permanganatüberschuß wird mit Natriumnitrit zerstört. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chrom und Vanadin löst man 0,5—1,0 g Stahl in 30—40 ml Schwefelsäure (1:5), dampft mit Salpetersaure ein, verdünnt mit Wasser und oxydiert mit Ammoniumpersulfat. Die Flüssigkeit wird bis zur völligen Zersetzung des Persulfatüberschusses gekocht, mit 5 ml 5%iger Kochsalzlösung versetzt, weitere 1—3 min gekocht und dann mit Eisen(II)-sulfatlösung titriert. Man erhält die Summe von Chrom und Vanadin. Danach wird tropfenweise Permanganat-Lösung bis zur Rotfärbung zugegeben, der Überschuß des Oxydationsmittels mit Nitrit zerstört und Vanadin titriert. Für die Bestimmung der Summe von Mangan, Chrom und Vanadin erfolgt die Oxydation mit Persulfat in Gegenwart von Phosphorsäure.

Zur amperometrischen Titration organischer Entwicklungssubstanzen verwenden S. G. Bogdanov und N. S. Suchobokova[4] eine rotierende Platin-Mikroelektrode. Man erhält bei der anodischen Oxydation, sowohl auf ruhender als auch beweglicher Platin-Mikroelektrode von *Hydrochinon Brenzcatechin, p-Aminophenol, p Methylaminophenol* und *p-Phenylendiamin* in 2 n Schwefelsäure Kurven mit deutlich ausgeprägtem Gebiet des Grenzstromes, der sich im Intervall von 750—1000 mV, bezogen auf gesättigte Kalomelelektrode, befindet. Die amperometrische Titration der erwähnten Substanzen erfolgt mit einer Cerium(IV)-sulfatlösung in 2 n Schwefelsäure. Die verwendete Mikroelektrode besteht aus einem Glasrohr mit einem eingeschmolzenen 0,8 mm starken und 1 mm langen Platindraht. Sie erhält ihre rotierende Bewegung (900—1000 U/min) durch einen Elektromotor. Als nichtpolarisierende Elektrode dient eine gesättigte Kalomelelektrode, die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers betrug $5{,}10^{-9}$ Amp. Die Titration wird bei Zimmertemperatur durchgeführ

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 650 (1950) [Russisch].
[2] Vgl. z. B. diese Z. **128**, 314 (1948).
[3] Vgl. z. B. R. Lang und F. Kurtz, diese Z. **86**, 288 (1931).
[4] Ž. anal. Chim. **6**, 344 (1951) [Russisch].

Man bringt in das Titrationsgefäß 100 ml 2n Schwefelsäure und die zu untersuchende Substanz, führt die Mikroelektrode, die elektrolytische Brücke und das Ende der mit Ceriumsulfatlösung gefüllter Mikrobürette ein. Die Ce(IV)-sulfatlösung ist 10mal konzentrierter als die zu titrierende Substanz. Man arbeitet mit einer Spannung von 750—800 mV. Aus den Titrationskurven ist zu ersehen (mit Ausnahme der Kurve von p-Phenylendiamin), daß der Anodenstrom mit zunehmender Cer(IV)-sulfatmenge bis 0 abnimmt, danach erscheint der Kathodenstrom, bedingt durch die Reduktion von Ce(IV). Bei der Titration von p-Phenylendiamin wurde eine Abweichung von der linearen Abhängigkeit zu Beginn und am Ende der Titration beobachtet. Diese Abweichungen gleichen sich aus bei abnehmender Phenylendiaminkonzentration. A. Trofimov.

A. Jindra, R. Kalvoda und J. Zýka[1] haben *eine ganze Reihe pharmazeutisch wichtiger Verbindungen* amperometrisch mit p-Diazobenzolsulfonsäure quantitativ bestimmt. Ähnlich den Versuchen von R. M. Elofson und P. A. Mecherly[2] wird die Kupplungsreaktion von Phenolen und Aminen mit diazotierter Sulfanilsäure, die eine Verschiebung des Halbstufenpotentials um 200—300 mV verursacht, zur Titration ausgenutzt: Wird bei — 0,4 V zwischen Quecksilbertropfkathode und gesättigter Kalomelelektrode polarimetriert, dann steigt der zunächst niedrige Diffusionsstrom mit dem Überschuß an p-Diazobenzolsulfonsäure deutlich an. Am besten wird unterhalb 10° C und in gepufferter Lösung ($p_H = 9$) analysiert. Die Lösungen werden vor der Titration mit 0,025 m p-Diazobenzolsulfonsäurelösung 5 min mit Stickstoff belüftet und mit 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung je 50 ml versetzt. Nach jeder Zugabe wird erneut 1 min mit Stickstoff belüftet.

Mit einem Fehler zwischen 0 und + 3% wurden auf diese Weise bestimmt: *Sulfathiazol*, *Sulfasuxidin*, *Morphinchlorid*, *Apomorphinchlorid*, *Dilaudidchlorid*, *Phenol*, *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Pyrogallol*, *Phloroglucin*, *Orcin*, *Guajacolsulfosaures Kalium* und *Arbutin* sowie *Morphinchlorid* neben *Atropin*, *Äthylmorphin*, *Scopolaminchlorid* und *Codeinphosphat*.

Die amperometrische Titration von Nornicotin ist nach C. O. Willits und C. Ricciuti[3] bei Abwesenheit von Nicotin an der Quecksilbertropfelektrode mit Kieselwolframsäure auf ±2% genau möglich, wenn nur langsam genug titriert wird. Die Titration erfolgt bei —0,90 V (gemessen gegen die ges. Kalomelelektrode in einer Lösung, die je 0,1 Mol Lithiumchlorid und Salzsäure im Liter enthält). Vor jeder Reagenszugabe wird 2 min mit sauerstofffreiem Stickstoff belüftet. Erfolgt die Zugabe kleiner Portionen in Abständen von jeweils 3 min, so erhält man noch keine eindeutigen Änderungen des Diffusionsstroms, die Meßpunkte weisen vielmehr auf die Bildung instabiler Fällungsprodukte hin. Erst wenn jeweils 15 min gewartet wird, verläuft die Titration zuverlässig. Der Äquivalenzpunkt liegt bei einem Verbrauch von 1 Mol Kieselwolframsäure je 2 Mol Nornicotin. Tiefere Temperatur (5° C) begünstigt die Genauigkeit. 3 mg Nornicotin werden noch erfaßt. K. Cruse.

Zur Bestimmung von Antipyrin und Irgapyrin[4] kann nach R. Kalvoda und J. Zýka[5] mit Vorteil die polarimetrische Titration mit $Hg(ClO_4)_2$-Lösung dienen. Beide Arzneimittel geben unlösliche Quecksilberverbindungen. Als Kathode dient die tropfende Quecksilberelektrode, als Anode die gesättigte Kalomelelektrode. Die

[1] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 797 (1950). Univ. Prag.
[2] Anal. Chem. **21**, 565 (1949); vgl. diese Z. **131**, 393 (1950).
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1712 (1951). East. Reg. Res. Lab., Philadelphia, Pa.
[4] Irgapyrin (Geigy) ist 3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-n-butyl-pyrazolon.
[5] Chem. Listy **46**, 56, 57 (1952) [Tschechisch]. Univ. Prag.

Elektroden sind über das Galvanometer kurzgeschlossen. Es wird keine äußere Spannung angelegt. Bis zum Äquivalenzpunkt geht kein Strom durch die Lösung, dann beobachtet man den linear anwachsenden Diffusionsstrom des Quecksilbers. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich aus dem Schnittpunkt der O-Geraden mit der Diffusionsgeraden.

Für die *Antipyrin*-Bestimmung löst man eine 0,02—0,2 g Antipyrin entsprechende Menge Probe in 10—20 ml Wasser und titriert mit 0,05 m (= 0,1 n) $Hg(ClO_4)_2$-Lösung, indem man nach jedem Zusatz der Meßflüssigkeit kräftig rührt. Das Verfahren ist zur Untersuchung von Arzneimitteln geeignet, da z. B. Phenacetin nicht stört. Von *Irgapyrin* löst man 0,05—0,3 g in 10 ml Wasser, neutralisiert mit Natronlauge gegen Phenolphthalein, verdünnt mit Wasser auf 40—50 ml und titriert mit 0,05 m $Hg(ClO_4)_2$-Lösung. 1 ml 0,05 m $Hg(ClO_4)_2$-Lösung entspricht 0,009405 g Antipyrin, bzw. 0,030816 g Irgapyrin. (*Amidopyrin* kann neben der 10fachen Menge Irgapyrin durch Titration mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung nach J. Schulek und P. Menyarth[1] bestimmt werden.) A. Kurtenacker.

Die Stärke schwacher Basen in wasserfreier Ameisensäure wird nach Versuchen von A. M. Škodin, N. A. Izmajlov und N. P. Dzjuba[2] so weit erhöht, daß die Stoffe als starke Basen mit genügender analytischer Genauigkeit titriert werden können. Man titriert 0,1 molare Lösungen potentiometrisch mit 0,2 molarer Toluolsulfonsäurelösung in Ameisensäure unter Verwendung von Chinhydronelektrode als Indicator und folgender Kettenanordnung:

Pt	0,1 molare	KCl	KCl	Hg_2Cl_2	Hg
Chinhydron	Base in	in	in		
	HCOOH	HCOOH	H_2O		

Es wurden folgende Dissoziationskonstanten pK_b in Ameisensäure errechnet: *Diäthylamin* pK_b 0,74, *Codein* (0,81), *Morphin* (0,84), *Harnstoff* (1,25), *Pyridin* (0,45), *Benzidin* (0,75), *Anilin* (0,44), *β-Naphthylamin* (0,58), *α-Naphthylamin* (0,88), *Glykokoll* (0,58), *Coffein* (0,78), *Theobromin* (0,69). A. Trofimow.

Titrationen in wasserfreier Essigsäure wurden von O. Tomiček und A. Heyrovský[3] ausgeführt. Ebenso wie mit der Glaselektrode, der Chinhydron- und der Chloranil-Elektrode lassen sich z. B. Titrationen von Natriumacetat mit Überchlorsäure in Eisessig auch an der Antimon- oder Tellur-Elektrode messen, wenn bei den Metallelektroden 10—20 min bis zur Einstellung des Gleichgewichtspotentials gewartet wird. Allerdings sind die Potentialsprünge bei der Tellurelektrode beträchtlich kleiner, so daß sie vornehmlich zur Titration starker Basen und Säuren in Frage kommt.

In Übereinstimmung mit Angaben von V. A. Pleskow[4] werden die Potentiale von Metallelektroden mit steigendem Gehalt der Lösung an Eisessig edler gefunden. Sie erreichen bei Zugabe von etwa 30% Essigsäureanhydrid schließlich höchste, konstante und reproduzierbare Werte, die auch der Nernstschen Gleichung folgen. Elektronegative Elemente erfahren die größte Potentialänderung (Zn und Cd etwa 400 mV, Cu und Ag dagegen nur 100—150 mV). Das gleiche gilt für die Wasserstoffelektrode in 0,1 n Überchlorsäurelösung in Eisessig. Hiervon ausgehend wird gezeigt, daß mit einer Dissoziationskonstanten der Essigsäure von 10^{-13} nach Kilpi[5], die

[1] Diese Z. **89**, 430 (1932).
[2] Ž. anal. Chim. **6**, 273 (1951) [Russisch].
[3] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 984 (1950). Univ. Prag.
[4] Acta physicochim. **21**, 41 (1946).
[5] Kilpi, S., u. H. Warsila, Z. phys. Chem. **177**, 427 (1936).

„p_H-Skala" in Eisessig gegenüber der in Wasser derart verschoben ist, daß der „p_H-Wert" von Essigsäure mit 30% Anhydrid bei —4 liegt. Der Einfluß eines Wassergehaltes auf den p_H-Wert wird ausführlich diskutiert. K. Cruse.

Auch bei Redox-Titrationen in Essigsäure[1] liegen die Redox-Potentiale, die wie in Wasser vom Verhältnis der reduzierten und oxydierten Komponente und ferner meistens vom Säuregehalt der Lösung abhängen, zu edleren Werten hin verschoben. Ein Wassergehalt macht sich nur wenig bemerkbar.

So gelingt die Titration einer 0,02 n Lösung von *arseniger Säure* (10 ml)[2] mit 0,1 n Bromlösung bei 50—60° C und Zusatz von 2—3 ml 2 n Natriumacetatlösung als Base mit einem Fehler von nicht über 1%. Chromsäure oxydiert arsenige Säure in Essigsäure aber nicht.

2 ml 0,1 m *Antimon(III)-chlorid*lösung sind mit Brom bei Normaltemperatur und Zusatz von 2—3 ml 2 n Natriumacetatlösung je 10 ml titrierbar. Die Titration gelingt mit Chromsäurelösung (0,1 n) bei Zusatz von 2 ml 3 m Schwefelsäure ebenfalls auf 1% genau. Antimon kann daher in Essigsäure auch neben Arsen titrimetrisch bestimmt werden.

Quecksilber(I)-nitrat läßt sich bei 50° in 0,1 n Lösung und bei Zusatz von 2—4 ml 2 n Natriumacetatlösung ebenfalls mit Brom titrieren; der Fehler liegt jedoch bei 2—3%. Das gleiche gilt für die *Selenbestimmung*. *Thallium* wird mit einer Genauigkeit von 1—2% erfaßt.

Titrationen von *Eisen(II)-chlorid* (0,01 n) mit Bromlösung unter Zugabe von 3 ml 2 n Natriumacetatlösung je 10 ml oder mit 0,1 n Natriumpermanganatlösung sind auf 3% genau durchführbar. Mit Chromsäure und bei Zugabe von 1—2 ml 3 m Schwefelsäure steigt der Fehler auf 5%. Sehr viel besser gelingt die Bestimmung von *dreiwertigem Eisen* mit 0,1 n Titantrichloridlösung unter Kohlendioxyd-Atmosphäre (Fehler höchstens 0,5%). Wird die Lösung mit Salzsäure gesättigt, so treten besonders ausgeprägte Potentialsprünge auf. Dies gilt auch für sämtliche *Titanbestimmungen* mit Brom, Chromsäure oder Natriumpermanganat.

Bromide und Jodide, entsprechend auch die Brom- und Jodwasserstoffsäure, sind bei Zusatz von Schwefelsäure so instabil, daß in der Regel zu kleine Werte gefunden werden. Auch Wasserstoffperoxydlösungen sind nicht hinreichend stabil. *Freies Jod* wird am besten mit Titantrichloridlösung titriert.

Auch *Resorcin*, *Hydrochinon* und *Brenzcatechin* wurden mit Brom- oder Chromsäure-Lösung titriert. Die Ergebnisse an diesen organischen Substanzen führen zu interessanten Aussagen über den Ablauf der Titrationsreaktionen. So liegt der Titration von Hydrochinon mit Brom keine Oxydation sondern eine Substitutionsreaktion zu Grunde, da nach Verbrauch von 2 Äquivalenten Brom noch 3 Äquivalente Chromsäure reduziert werden, d. h. es entsteht zunächst ein Bromhydrochinon neben HBr, die beide durch Chromsäure oxydiert werden. Der Reaktionsablauf bleibt bei Titrationen von Tetrachlorhydrochinon aus: Nach Titration mit Brom werden mit Chromsäure nur 2 Äquivalente verbraucht, d. h. der Oxydation mit Brom zu Chinon folgt die Oxydation des gebildeten Bromwasserstoffs. Ähnlich konnte die Bildung von Tribromresorcin bei Titration von Resorcin mit Brom festgestellt werden. Grundsätzlich laufen bei Titration organischer Substanzen mit Bromlösung in Essigsäure Bromierungs- und Oxydationsreaktion nebeneinander ab und werden durch den Alkaligehalt der Lösung gesteuert.

Auch Titrationen von *p-Aminophenol*, *Metol* und *Diphenylamin* mit Brom- oder Chromsäurelösung werden diskutiert. K. Cruse.

[1] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 997 (1950). Univ. Prag.

[2] Sämtliche Konzentrationsangaben beziehen sich auf Lösungen in reinem Eisessig.

O. Tomiček und J. Valcha[1] berichten in Fortsetzung der früheren Untersuchungen[2] über die potentiometrische Titration in Eisessiglösung von *Chlorid und Bromid* mit AgCl- bzw. AgBr-Indicatorelektroden unter Verwendung von Blei- oder Quecksilber(II)-acetatlösungen als Maßflüssigkeit. Mit Bleiacetatlösung wird besonders für Bromid ein scharfer Potentialsprung erhalten, aber nur in Abwesenheit von Natriumacetat. Man kann die Titration auch chemisch mit Phenosafranin als Adsorptionsindicator ausführen. Quecksilber(II)-acetat gibt mit Chlorid und Bromid in Ab- oder Anwesenheit von Natriumacetat bei der potentiometrischen Titration scharfe Maxima. Für *oxydimetrische Titrationen* wurden Versuche mit *Brom, Jod, Jodmonobromid, Jodmonochlorid und Bleitetracetat* als Oxydationsmittel ausgeführt. Mit *Bromlösung* ergaben sich bei potentiometrischer Ausführung für *Anilin, N-Dimethylanilin* und *Ascorbinsäure* brauchbare Werte, die Reaktion mit *Hydrochinon* führt in Abwesenheit von Natriumacetat zu Monobromhydrochinon, in Gegenwart von Natriumacetat zu Chinon als Reaktionsprodukt. Jod und Jodmonobromid sind als Oxydationsmittel in Eisessiglösung unbrauchbar. *Jodmonochlorid* eignet sich in frisch hergestellter Lösung u. a. zur potentiometrischen Bestimmung von *Hydrochinon, Resorcin, Ölsäure, Antipyrin*. Mit *Bleitetracetatlösung* kann insbesondere *Hydrochinon* in Abwesenheit von Natriumacetat scharf titriert werden. An der Platinindicatorelektrode stellen sich die Potentiale rasch ein, der Äquivalenzpunkt wird durch ein scharfes Maximum der Potentialänderung angezeigt. *Brenzcatechin* ergibt nur in verdünnter Lösung gute Resultate. Stoffe, für die das direkte Titrationsverfahren wegen langsamer Potentialeinstellung unbrauchbar ist (z. B. *Mandelsäure*), kann man bestimmen, indem man einen Überschuß an Bleitetracetatlösung zugibt und mit Hydrochinonlösung zurücktitriert. Die Titration von *Benzylmercaptan* kann auch mit Chinalizarin als Redoxindicator ausgeführt werden. Die Verfasser wollen Einzelheiten der Verfahren später bekanntgeben.

H. Zellner.

Zur Titrimetrie in Eisessig untersuchen P. C. Markunas und J. A. Riddick[3] die Möglichkeit analytischer *Bestimmung von schwachen Basen und von Salzen organischer Carbonsäuren* durch deren Titration mit Perchlorsäure in Eisessig nach dem von Hall u. Mitarb.[4] entwickelten Verfahren. Die Methode erweist sich bei potentiometrischer oder Farbindicator-Titration (Kristallviolett bis zum Farbumschlag nach Blaugrün) als geeignet zur Bestimmung von Salzen starker Basen mit schwachen Säuren, solchen schwacher Basen mit schwachen Säuren sowie von schwachen organischen Basen. Verf. empfehlen vorsorgliche Testung von Verbindungen mit unscharfem Umschlagspunkt mit Hilfe beider Titrationsmethoden im Parallelversuch, bevor die Indicator-Methode allein angewandt wird. Bei einer reproduzierbaren Genauigkeit von etwa 0,2% für Routine-Analysen von Verbindungen, die in Eg. als starke Basen reagieren, wird mit diesem Verfahren die gleiche Genauigkeit wie bei der Säure-Basen-Titration in wäßrigem Medium erreicht. — Bei der Titration von *Trimethyl-β-oxyäthyl-ammonium-dihydrogen-citrat* wurde der Einfluß von Wasser näher untersucht. Mengen bis 1,5% an Wasser im Anfangs-

[1] Coll. československ. chem. Commun. **16**, 113 (1951). Univ. Prag.

[2] O. Tomiček u. A. Heyrovský: Coll. československ. chem. Commun. **15**, 984, 997 (1950). (S. oben.)

[3] Analyt. Chemistry **23**, 337 (1951). Commerc. Solvents Corp., Terre Haute, Ind.

[4] Hall, N. F., and J. B. Conant: J. Amer. Chem. Soc. **49**, 3047 (1927); Hall, N. F., and T. H. Werner: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2367 (1928); Hall, N. F.: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 5115 (1930); Conant, J. B., and T. H. Werner: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4836 (1930); vgl. diese Z. **88**, 278 (1932).

volumen der Titrationslösung (30 ml) beeinflussen nicht die Genauigkeit; größere Wassermengen geben zu hohe Werte. Über die Titration von wäßrigen Lösungen des Citrats nach einer leicht abgewandelten Methode soll demnächst berichtet werden. — Die Untersuchung von über 400 Verbindungen ergab, daß die Haupteinschränkung der Anwendbarkeit der Methode in der Unlöslichkeit einiger Verbindungen in Eisessig begründet ist. Der Grund für nicht stöchiometrisches Verhalten einiger (nicht benannter) Verbindungen bei diesem Titrationsverfahren ist noch nicht offensichtlich. (Nähere Angaben hierzu fehlen!)

W. Seaman und E. Allen[1] finden *saures Kaliumphthalat* (in der vom Nat. Bureau of Standards beziehbaren Reinheit) als besonders geeigneten Standard zur *Einstellung der Perchlorsäurelösung in Eisessig*. Das wenig hygroskopische Salz liefert bei der Einstellung der Perchlorsäure gleiche Werte wie Natriumcarbonat, bei dem aber der Farbumschlag des Kristallviolett-Indicators schwerer zu erkennen ist. Saures Kaliumphthalat ionisiert in Eisessig zu Kalium- und Biphthalat-Ionen, diese sind in Eg. als schwache Base mit Perchlorsäure titrierbar. Durch Eintauchen der Bürettenspitze in die zu titrierende Lösung im geschlossenen Titriergefäß (mit Luftkanal im Stopfen) wird Wasseraufnahme aus der Luft weitestgehend ausgeschlossen. Geringe Wassermengen, die in Eg. üblich vorhanden sind, stören nicht; bei Anstieg des Wassergehalts werden die Titrationsendpunkte zunehmend unscharf. Für die potentiometrische Titration wird eine Glaselektrode verwandt, die über ein mit übersättigter Lithiumchloridlösung in Eg. gefülltes U-Rohr mit der üblichen Kalomel-Vergleichselektrode verbunden ist. — Die Faktorenbestimmung der verwandten 0,1 n Perchlorsäure-Lösung mit Kaliumphthalat gelingt nach dieser Methode mit einer Genauigkeit von $\pm\ 0{,}9 \cdot 10^{-4}$ (standardisierte Sodalösung gibt im Vergleich $\pm\ 0{,}8 \cdot 10^{-4}$). — Bei der Titration schwacher Basen nach diesem Verfahren (als Beispiele sind *Glycin* und *Nicotinsäuremethylester* angeführt) ist die Volumenzunahme der Titriersäure (gleich der des Eisessigs selbst) ständig zu beachten! Abgelesene Werte an zugesetzter Säure wurden stets mit dem Faktor 0,11% pro ° C korrigiert. — Durch Zusatz von Kristallviolett (0.1%ige Lösung) zu den potentiometrisch titrierten Lösungen wurde dessen Verhalten im Umschlagsgebiet beobachtet. Der Farbwechsel am Titrationsendpunkt ist abhängig von der Steilheit (Neigung) der potentiometrischen Titrationskurve in diesem Bereich. Der Indicator zeigt bei großer Steilheit (fast senkrechtem Verlauf = scharfem Endpunkt, wie z. B. bei saurem Kaliumphthalat) einen scharfen deutlichen Farbwechsel von Violett nach Blau, bei flachen Kurven (z. B. Nicotinsäuremethylester) allmählichen Wechsel nach Blaugrün. Die bei weiterer Säurezugabe entstehenden Gelbfärbungen verbrauchen eine erhebliche Menge an Perchlorsäure zu ihrer Entstehung. Die Titration von Verbindungen mit solchen flachen Kurven mit Hilfe der Farbindication gelingt jedoch mit guter Genauigkeit durch Titration bis zur Farbgleichheit mit Harnstoff-Perchlorat-Lösungen, deren Farbton auf die Färbung der zu titrierenden Lösung bei ihrem potentiometrisch bestimmten Umschlagspunkt eingestellt wurde. G. Peukert.

Zur Bestimmung aliphatischer Amine von hohem Molekulargewicht und ihrer Derivate eignet sich nach D. E. Terry, K. R. Eilar und O. A. Moe[2] die *Titration mit Perchlorsäure in Eisessig-Lösung*. In wäßriger Lösung lassen sich von den hierher gehörenden Stoffen nur die primären Amine bestimmen. Das Titrationsverfahren in Eisessig-Lösung erwies sich darüber hinaus als gut brauchbar für die

[1] Analyt. Chemistry **23**, 592 (1951). Amer. Cyanamid Co., Calco Chem. Div., Bound Brook, N. J.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 313 (1952). General Mills, Inc., Minneapolis, Minn.

Acetate der primären Amine (z. B. für *Octadecylaminacetat*), für *aliphatische sekundäre und tertiäre Amine, für Aminonitrile* (z. B. *N-Dodecyl-β-aminopropionitril*), für gemischte primäre und sekundäre Amine (z. B. *N-Octadecyl-γ-aminopropylamin*). Eisessig ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für alle diese Stoffe. — 0,1 n Perchlorsäure-Lösung wird hergestellt durch Zugabe von 14,2 g 70—72%iger Perchlorsäure zu 500 ml Eisessig, Versetzen mit 23,3 g Essigsäureanhydrid und Ergänzen zu 1000 ml mit Eisessig. — Zur Bestimmung löst man 0,5—1 g Probe unter schwachem Erwärmen in 50 ml Eisessig, gibt einen Tropfen 1%iger Eisessig-Lösung von Kristallviolett als Indicator zu und titriert bei 30—45° C (um die Abscheidung von perchlorsauren Salzen zu vermeiden) mit der Perchlorsäure-Lösung bis zur Grünfärbung. Berechnet wird die Amin-Zahl, d. i. die Zahl mg KOH, welche 1 g des Amins äquivalent ist:

$$\text{A.-Z.} = \frac{\text{ml } HClO_4\text{-Lösung} \cdot n \cdot 56{,}11}{\text{g Einwaage}}$$

(n = Normalität der $HClO_4$-Lösung). W. Gottwald.

Über die Titration von Säuren in nichtwäßrigen Lösungsmitteln stellten J. S. Fritz und N. M. Lisicki[1] Untersuchungen an. Es ergab sich, daß die Titration der meisten Carbonsäuren, Säurechloride, Säureanhydride sowie einiger Salze von organischen Aminobasen mit anorganischen Säuren in *Benzol* oder in *Benzol + Methanol* (3 : 1) mit Hilfe von 0,1—0,2 n Natriummethylat-Lösung in Bzl. + Me. unter Verwendung von Thymolblau als Farbindicator gelingt[2]. Bei sorgfältigem Ausschluß atmosphärischer Kohlensäure wird ein scharfer Endpunkt der Titration beobachtet. Die mit Benzol allein vielfach eintretende Gel-Bildung während der Titration wird mit dem Bzl.-Me.-Gemisch vermieden, womit wieder ein scharfer Endpunkt erreicht werden kann. Als Beispiele (mit Beleganalysen) sind angeführt: *m-Nitrobenzoesäure*, *p-Aminobenzoesäure*, *Salicylsäure*, *Benzoylchlorid*, *3,5-Dinitrobenzoylchlorid*, *Methone*, *Bromäthylaminhydrobromid* und *Strychninsulfat*. — Bei zu gering saurer Reaktion der zu untersuchenden Verbindungen in Bzl. + Me. erreicht man durch Verwendung von Butylamin als Lösungsmittel scharfe Endpunkte mit dieser Titrationsmethode. So wird *Malonsäure*, deren zweite, nur schwach sauer reagierende Carboxylgruppe in Bzl. + Me. nur unscharf erfaßbar ist, glatt titrierbar. *Acetylaceton* und selbst so schwach saure Verbindungen wie *Thiophenol* oder *2-Mercapto-benzothiazol* können einwandfrei bestimmt werden. — Das in Bzl. + Me. unlösliche *Hydroxylamin-hydrochlorid* ist in Pyridin-Lösung leicht titrierbar; freiwerdende Base stört nicht den Farbumschlagspunkt. Bei Verwendung von basischen Lösungsmitteln ist besonders sorgfältig auf Ausschluß atmosphärischer Kohlensäure zu achten. Gegenwart von viel Wasser kann stören, ebenso die Anwesenheit großer Mengen von Estern, wegen deren Teilhydrolyse im alkalischen Titrationsmedium.

Der weiteren Entwicklung des Verfahrens sind im derzeitigen Fehlen geeigneter Farbindicatoren Grenzen gesetzt. — Die potentiometrische Titration sehr schwach saurer Verbindungen gelingt mittels einer Antimon-Glas-Elektrodenkette. Nach diesem Verfahren wird z. B. *Phenol* auch neben überwiegenden Mengen von Benzoesäure scharf bestimmbar; die Titration von *Nitromethan*, *Kohlendioxyd*, *Acetylaceton*, *Thiophenol* und *Succinimid* gelingt glatt und mit Genauigkeiten bis 1% und darunter. (In Fällen der Verwendung von Bzl. + Me.-Gemischen als besser

[1] Analyt. Chemistry **23**, 589 (1951). Wayne University, Detroit 1, Mich., USA.

[2] Vgl. dazu die Titration organischer Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln: J. S. Fritz: Analyt. Chemistry **22**, 578, 1028 (1950); vgl. diese Z. **132**, 197; **134**, 123 (1951).

geeignete Lösungsmittel wird zweckmäßig eine Antimon-Kalomel-Elektrodenkette verwandt, deren innerer Widerstand durch Zusatz von Lithiumchlorid herabgesetzt wird.) G. PEUKERT.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Aminen *in Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterialien von Polymerisationsanlagen* beschreibt R. T. KEEN[1]. Mit einem Zyklon-Probenehmer werden die Kohlenwasserstoffgase gekühlt, verflüssigt und in einem ERLENMEYER-Kolben aufgefangen, der 5 oder 6 ml einer 0,02 n Lösung von Perchlorsäure in Äthylenglykoldiäthyläther (Cellosolve) und als Indicator einige Tropfen gesättigte Methylrotlösung in demselben Lösungsmittel enthält und außen durch eine Mischung von Kohlensäureschnee und Aceton gekühlt wird. Man fängt zwischen 80 und 100 g verflüssigte Kohlenwasserstoffe auf, läßt 3—4 min stehen und verdampft dann die Kohlenwasserstoffe durch Einstellen in heißes Wasser. Es hinterbleiben die Perchlorate der Amine neben überschüssiger Perchlorsäure und Äthylenglykoldiäthyläther. Den Perchlorsäureüberschuß titriert man mit einer 0,02 n Lösung von Diphenylguanidin in Äthylenglykoldiäthyläther zurück. Sind mehr als Spuren Wasser anwesend, dann wird der Farbumschlag am Ende der Titration sehr schleppend. In solchem Falle ist das Wasser vorher durch Ausfrieren zu entfernen. Ähnlich wirkt Alkohol im Äthylenglykoldiäthyläther, den man deshalb mit metallischem Natrium reinigt. F. NEUMANN.

Über Möglichkeiten der qualitativen Halbmikroanalyse unter Verwendung von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) berichtet R. PŘIBIL. Komplexon bildet mit fast allen Kationen mehr oder weniger feste Komplexe. Die Reaktionen der Metalle mit den gewöhnlichen anorganischen Reagenzien bleiben in Gegenwart von Komplexon zum Teil aus. Dadurch ergeben sich unter geeigneten Bedingungen weitgehend spezifische Nachweise. Der Verfasser hofft, mit Hilfe des Komplexons die qualitative anorganische Analyse ohne Trennungsgang nur mit spezifischen Einzelreaktionen durchführen zu können. Nachstehend sind einige Beispiele für spezifische Nachweise angeführt. Die Komplexonlösung ist etwa 0,1 molar (37,2 g Komplexon im Liter).

Silber. Man versetzt den Probetropfen auf dem Uhrglas mit 2—3 Tropfen Komplexonlösung, etwas Natriumtartrat und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Mit KJ fällt gelbes AgJ. Die Reaktion ist für Silber spezifisch. — *Thallium* fällt nach Entfernen des Silberjodides beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure; neben Ag kann Tl nachgewiesen werden, wenn man bei der obigen Reaktion KCN statt NH_3 zugibt. — *Quecksilber(II)* gibt in der komplexonhaltigen Lösung auf Zusatz von $SbCl_3$-Lösung und Alkalilauge schwarzen Niederschlag. Silber wird vor dem Alkalischmachen mit KJ entfernt. — *Kupfer* gibt in der komplexonhaltigen ammoniakalischen Lösung mit Diäthyldithiocarbamat braune Färbung oder Fällung. — *Wismut* fällt unter gleichen Bedingungen, zum Unterschied von Kupfer aber auch nach Zugabe von KCN, als gelber Niederschlag (weiße Niederschläge in KCN-Lösung rühren von Pb oder Tl her). — *Blei* kann wie üblich nachgewiesen werden. In Gegenwart von Komplexon fallen aus essigsaurer Lösung mit K_2SO_4 nur die Erdalkalisulfate. Nach ihrer Entfernung kann $PbSO_4$ durch Zugabe von Schwefelsäure gefällt werden. — *Antimon(III)* wird durch Umkehrung der Quecksilber(II)-reaktion erkannt. — *Wolfram(VI)* gibt in essigsäure-acetat-gepufferter, komplexonhaltiger Lösung mit $TlNO_3$ eine weiße Trübung. Mo gibt die Reaktion nicht. Halogene stören. Über Oxin-Trennungen von W und Mo von anderen Metallen

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1706 (1951). Keystone Oil Refining Co., Detroit, Mich.

[2] Chem. Listy **45**, 57 (1951) [Tschechisch]. Univ. Prag.

vgl.[1]. — *Cadmium*: Wenn von Schwermetallen nur Cu, Fe, Co, Ni, Mn zugegen sind, erwärmt man nach Zusatz von Komplexon und KCN auf dem Wasserbad (um Fe zu binden) und erhält mit Na_2S orangeroten Niederschlag. In Gegenwart von Ag, Hg^{II}, Tl, Pb, Bi sind Trennungen erforderlich. — *Zink* verhält sich wie Cadmium und wird nach Ausfällung von diesem wie üblich getrennt. — *Arsen*. Man fällt zunächst mit Ammoniak (Sb, Sn usw.), dann mit Wismuthiol (wenn Ag oder Hg zugegen ist), hierauf mit einem Überschuß an Na_2S in der Wärme, und nach Abtrennung der Sulfide fällt man As_2S_3 mit Salzsäure. — *Chrom(III)* gibt beim Erwärmen mit Komplexon in essigsaurer Lösung Violettfärbung (Chromkomplexonat); gefärbte Metalle stören. — *Kobalt* wird durch Rubinfärbung angezeigt beim Versetzen der essigsauren komplexonhaltigen Lösung mit 2–3 Tropfen Cer(IV)-sulfatlösung. Mangan gibt ähnliche Färbung, die aber bei Zugabe von H_2O_2 verschwindet. Die Kobaltfarbe wird dabei blauviolett. Man kann die Kobaltprobe auch ausführen, indem man von vornherein mit H_2O_2 oxydiert. Dann stört nur Chrom. Arbeitet man in schwach ammoniakalischer Lösung mit H_2O_2, so stört weder Mn noch Cr (das in Chromat übergeht). — *Mangan* wird in Abwesenheit von Kobalt wie dieses nachgewiesen. — Wegen weiterer Nachweis- und Trennungsmethoden sei auf die Originalarbeit verwiesen. A. Kurtenacker.

Zur p_H-Messung mit der Glaselektrode, allgemein zur Messung der elektromotorischen Kraft von Systemen mit sehr hohem inneren Widerstand oder von leicht polarisierbaren Systemen verwenden A. V. Trofimov und V. A. Zarinskij[2] ein Kompensationssystem mit Impulsverstärker. Dabei wird der zu messenden EMK eine bekannte Spannung entgegengeschaltet. Schwache unkompensierte

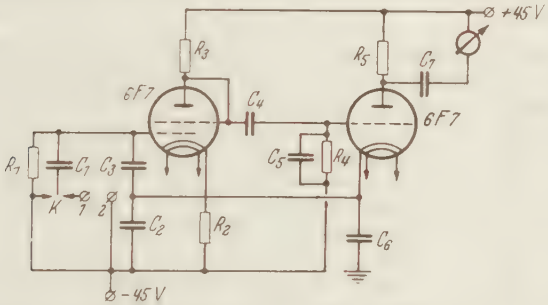


Abb. 1. Schema des Röhren-Impulsverstärkers: $1-2$ Eingangsklemmen; $R_1 = 10^9\ \Omega$; $R_2 = 3\ K\Omega$; $R_3 = 0{,}1\ M\Omega$; $R_4 = 2{,}5\ M\Omega$; $R_5 = 0{,}25\ M\Omega$; $C_1 = 0{,}01\ \mu F$; $C_7 = 30\ \mu F$; $C_3 = 1000\ \mu\mu F$; $C_4 = 2\ \mu F$; $C_5 = 0{,}001\ \mu F$; $C_6 = C_7 = 4\ \mu F$.

Ströme, auf die ein empfindliches Spiegelgalvanometer nicht mehr anspricht, werden dadurch nachgewiesen, daß man sie einen Kondensator aufladen läßt. Der Maximalwert der erreichbaren Ladung des Kondensators ist der unkompensierten Spannung proportional. Der durch die Entladung des Kondensators erzeugte Impuls wird durch ein System von Verstärkerröhren vervielfacht. Impulsverstärker nach diesem Prinzip wurden schon früher beschrieben[3]. Als Vorzüge dieser Geräte wird hervorgehoben, daß sie kein Abstimmen vor der Messung erfordern, daß der

[1] Přibil, R., und V. Sedlař, Coll. československ. chem. Commun. **16**, 69 (1951); vgl. diese Z. **135**, 361 (1952).

[2] Ž. anal. Chim. **6**, H. 1, 56 (1951) [Russisch].

[3] Ch. Morton: J. Chem. Soc. London **1931**, 2977; K. Bennewitz u. E. Kellner: diese Z. **102**, 1 (1935).

Nullpunkt immer konstant bleibt, weil das Gerät nur auf die Impulse anspricht, und daß der Gitterstrom die Meßergebnisse nicht verfälschen kann. Das von den Verfassern benützte Gerät war nach dem in Abb. 1 (S. 219) wiedergegebenen Schema gebaut. Die primären Impulse werden nach Verstärkung in 2 Stufen durch ein Zeigergalvanometer angezeigt. Besonderer Wert ist auf beste Isolierung der Kondensatoren C_1 und C_7 und des Impulsschalters K (aus Plexiglas mit Edelmetallkontakten) zu legen. Die Heizung der Röhren wird durch einen Resonanztransformator gespeist. Die Anode schließt man vorteilhaft an eine Trockenbatterie mit 60 V Spannung an. Die optimale Leistung des Apparates wird durch Regulierung des Heizstromes erreicht. Die Verfasser konnten mit diesem Gerät die EMK von Systemen mit Widerständen von mehreren Hundert Megohm messen. Zur Messung des Potentials einer Glaselektrode schaltet man diese und die Vergleichselektrode in Reihe mit einem Laboratoriumspotentiometer in den Kreis des Impulskondensatorschemas (Klemme 1—2). Die Kompensation der EMK des zu messenden Systems geschieht unter periodischem Ein- und Ausschalten des Ladungs-Entladungsschalters K bis zum Verschwinden der Stromimpulse im Galvanometer.

Antoni.

p_H-Messung. V. S. Syrokomskij und S. J. Melamed[1] untersuchten den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Potential des Systems JO_4^-/JO_3^- und stellten fest, daß das Potential des Systems in 1 n Schwefelsäure 1,375 V beträgt. Das Potential nimmt mit abnehmender H-Ionenkonzentration zu Beginn gleichmäßig bis zum Wert 0,874 V bei p_H 9,2 ab und fällt dann steil bis zum Wert 0,706 bei p_H 9,5. Das System JO_4^-/JO_3^- kann als Perjodatelektrode zur p_H-Messung von Lösungen gemäß der Gleichung: $p_H = (E—E_o/0{,}059$ angewandt werden.

A. Trofimow.

Neutralisationstitrationen an der Tantal- und an der Niobelektrode wurden von L. Jenšovský[2] beschrieben. Das Potential beider Elektroden ändert sich fast über den gesamten p_H-Bereich (1—13) linear mit dem p_H-Wert der Lösung sofern in Kompensation und mit Röhrenvoltmeter gemessen wird. Geringste Belastungen der Elektroden rufen starke Polarisation der Elektroden hervor, die am Äquivalenzpunkt am stärksten ist. Mißt man daher das Elektrodenpotential im Verlauf einer Neutralisation am Ausschlag eines Galvanometers, das über einen Widerstand die Verbindung zur Kalomelbezugselektrode herstellt[3], so erhält man das Kurvenbild einer Differentialtitration, d. h. der Stromverlauf zeigt die 1. Ableitung der Potentialkurve mit einem Maximum im Äquivalenzpunkt an (Abb. 2). Bei Titration von Orthophosphorsäure-, Carbonat- und Oxalsäurelösung sind sogar 2 Maxima ablesbar. Bei konstanter Elektrodenoberfläche sind die Höhen der Maxima davon abhängig, wie schnell die Titrierflüssigkeit zufließt. Dieses in der Potentiometrie ungewöhnliche Verhalten der Elektroden ist darauf zurückzuführen, daß bei derartigen Titrationen[4] eigentlich

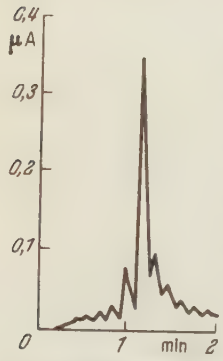


Abb. 2. Titration von HCl mit n NaOH-Lösung.

[1] Zawodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 131 (1950) [Russisch].

[2] Coll. českoslov. chem. Commun. **16**, 127 (1951). Univ. Prag.

[3] N. H. Furman u. E. B. Wilson: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 277 (1928).

[4] Das heißt bei Überbrücken der Meßkette mit Galvanometer und Widerstand von 450 K-Ohm, Zulauf der Titrierflüssigkeit: 1 Tropfen (0,05 ml) alle 5 sec, automatische Registrierung der Ausschläge des Lichtzeigers auf photographischem Papier.

der Ladestrom eines durch anodische Oxydation entstehenden Elektrolytkondensators gemessen wird, wobei der Ladestrom der Potentialänderung mit der Zeit proportional ist.

Die Tatsache, daß die Oberfläche des Oxydfilms auf p_H-Änderungen anspricht, beweist die Anwesenheit zweier Oxydationsstufen, d. h. das Vorliegen eines Redoxsystems. In der Tat reagiert eine Tantalelektrode ebenso augenblicklich wie eine Chinhydronelektrode. Über eine für die praktische Anwendung geeignete Titrationstechnik mit kontinuierlich zufließender Titrierflüssigkeit soll noch berichtet werden. K. CRUSE.

Das Triodometer, das in verbesserter Ausführung von dem RFT-Funkwerk VEB. Zittau-Olbersdorf, herausgebracht wird, beschreibt U. EHRHARDT[1]. Mit Hilfe dieses Instruments können auch ungelernte Arbeitskräfte potentiometrische Titrationen, Leitfähigkeitstitrationen, p_H-Messungen und Messungen von Dielektricitätskonstanten nach Vorschrift sicher ausführen. Die Meßmöglichkeiten werden begrenzt durch die Unzulänglichkeit der handelsüblichen Elektronenröhren, die beim Aufbau des Geräts verwandt werden und den Mängeln, die den Serienfabrikaten der Radioindustrie, wie Schaltern, Widerständen, Isoliermaterialien usw. anhaften. Gemäß seiner Bestimmung für den Betrieb ist das Gerät robust gebaut.

R. LANG.

Die einfache Mikrobürette, die A. KETOMAA[2] nach einer Übersicht über die Neuerungen der letzten Zeit beschreibt, ist nach Art der VAN SLYKE-Manometer gefertigt und besteht vollständig aus Glas; Mikrometerschrauben für die Regulierung von Quecksilber fehlen ganz. Die eigentliche Mikrobürette steht in Verbindung mit der Quecksilber-Niveauröhre, an der 2 Hähne angebracht sind. Wird der obere Hahn geöffnet, so füllt sich die Bürette mit Quecksilber und bringt die Titrationslösung zum Ausfließen. Andererseits kann durch Öffnen des unteren und Schließen des oberen Hahns das Quecksilber aus der Bürette wieder abgesenkt und in das unten angehängte Fläschchen abgezogen werden, wodurch Titrationslösung nachgesaugt wird. Zwischen einer oxydierenden Lösung und dem Quecksilber läßt man zweckmäßigerweise eine Luftblase eintreten. Der Zutritt von Quecksilber durch die Hähne erfolgt mit sehr geringer Geschwindigkeit. Die Bürette ist auf einer Länge von 20 cm für ein Gesamtfassungsvermögen von 0,1 bzw. 0,2 ml in 0,001 ml eingeteilt. Eine Ablesung kann ohne Vergrößerungslupe auf 0,0003 ml genau gemacht werden. Eine praktische drehbare Tabelle gestattet die abgelesene Titrationsmenge in Beziehung zur Prüfsubstanz zu bringen. H. ZELLNER.

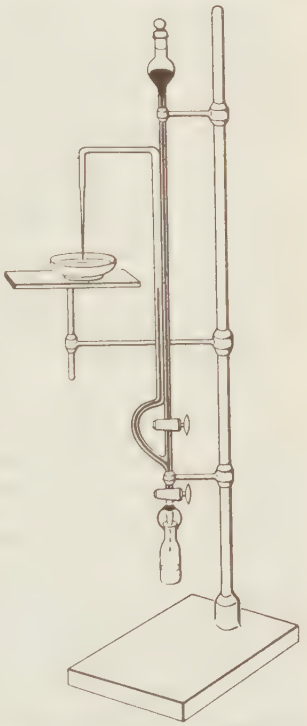


Abb. 3. Mikrobürette nach KETOMAA.

[1] Chem. Techn. **3**, 329 (1951).

[2] Scand. J. clin. laborat. Investig. **3**, 320 (1951). Univ. Helsinki, Finnland.

Einen einfachen Extraktionsapparat für feste Substanzen geben J. A. Napoli und M. Schmall[1] an. Man verwendet dazu das 60 ml fassende *Schüttelgefäß* (a) mit Frittenscheibe (Abb. 4), in dem man die eingewogene Probe mit dem gewünschten Lösungsmittel schüttelt. Wenn das Lösungsmittel nur die Begleitstoffe, nicht den gewünschten Körper löst, setzt man das Gefäß, wenn nötig mit Chlorcalciumrohr, auf eine Saugflasche oder drückt Preßluft oder Stickstoff durch (b). Sind die Begleitstoffe im Lösungsmittel nicht löslich, sondern nur der gewünschte Körper, so filtriert man in einem Meßkolben mit übergestülpter Saugglocke (d). Als besonders zum Zentrifugieren geeignet wurde die Ausführungsform (c) entwickelt. Hierbei sind in einem 40 ml-Zentrifugiergefäß zwei übereinander angeordnete 20 ml-Behälter untergebracht, wovon das obere mit Frittenscheibe, Schliffstopfen und kurzem Auslaufmaul versehen ist. Es ist von dem unteren Gefäß durch eine Gummiplatte etwas entfernt gehalten, so daß das Lösungsmittel aus dem oberen Gefäß hineinfließen und die Luft entweichen kann. Der Apparat ist sehr geeignet zur Analyse von *Fetten, Wachsen, pharmazeutischen Zubereitungen und zur Trennung einzelner Metalle.* H. Zellner.

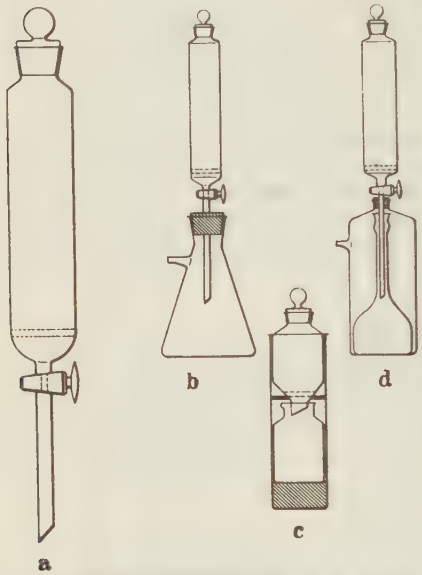


Abb. 4. Extraktionsapparat nach J. A. Napoli und M. Schmall.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Eine Mikromethode zur photometrischen Bestimmung kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd und Äthylperoxyd beschreiben M. Filomeni und A. J. Siesto[2]. Sie beruht auf Messung der Luminescenz, die in alkalischer Lösung 5-Amino-2, 3-dihydrophthalazindion (Luminol) in Hämingegenwart eine durch Peroxyd bewirkte Oxydationsreaktion zeigt[3]. Das Luminolreagens wird hergestellt durch Auflösen von 100 mg o-Aminophthalsäurehydrazidchlorhydrat und 1 mg Hämin in einer Lösung von 1 g Na_2CO_3 in 100 ml Wasser. Die Luminescenzkurve zeigt funktionelle Abhängigkeit von der Zeit und der Peroxydkonzentration. Im H_2O_2-Konzentrationsbereich von 1—15 μg/ml mißt man die Luminescenz-Intensität nach 5 min, in dem Bereich von 2—20 μg Äthylperoxyd/ml, berechnet als H_2O_2, nach 30 sec. Das Äthylperoxyd wurde für die Versuche nach L. Middleton und F. C. Hymas[4] hergestellt und nach Winkle und Christiansen[5] titrimetrisch bestimmt.

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1893 (1951). Lab. Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. Y.

[2] Boll. Soc. ital. Biol. sper. **27**, 1096 (1951). Inst. f. Pharmakol. d. Univ. Rom.

[3] F. Konny und R. B. Kurtz, vgl. diese Z. **135**, 281 (1952).

[4] Analyst. **53**, 201 (1928); vgl. diese Z. **90**, 398 (1932).

[5] J. Amer. Pharm. Assoc. **18**, 1247 (1929).

Das Maximum der Empfindlichkeit der Luminiscenzreaktion wurde bei p_H 10,52 gefunden, dies entspricht gerade der Na_2CO_3-Konzentration des Reagenses. Zur Bestimmung vermischt man 2 ml Reagens mit 3 ml Prüflösung. Die Messungen (für jeden Wert drei Ablesungen) werden mit dem BECKMAN-Spektrophotometer ausgeführt. In gleicher Weise erfolgt die Ermittlung der Eichkurve. 1 μg/ml H_2O_2 und 2,5 μg/ml Äthylperoxyd sind so faßbar. H. FREYTAG.

Quecksilber. *Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Quecksilber* verwenden V. VAŠÁK und V. ŠEDIVEC[1] *Dithizon* nach Zusatz von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) zur Probelösung. Komplexon III macht die meisten Schwermetalle, die koordinativ gebunden werden, unschädlich. *Zum Nachweis von Quecksilber(II)* versetzt man die mäßig saure Probelösung mit einer hinreichenden Menge Komplexon III, stumpft die Säure mit Natriumacetat ab und schüttelt mit etwas Dithizon aus, das in Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist. Die grüne Lösung des Reagenses färbt sich bei Anwesenheit von Quecksilber(II) orange. Ist Silbersalz zugegen, dann ist dieses durch eine hinreichende Menge Thiocyanat unschädlich zu machen. Anderenfalls tritt Silberdithizonat in die CCl_4-Schicht, die dadurch rot gefärbt wird. Doch wird auch bei nachträglichem Schütteln mit Thiocyanat Silbersalz wieder vollständig von der wäßrigen Phase aufgenommen. Die Rotfärbung der CCl_4-Schicht und ihre Umfärbung nach Grün durch Thiocyanat in Gegenwart von Komplexon III ist charakteristisch für *Silbersalz*, das auf diese Weise bei Abwesenheit von Quecksilber nachgewiesen werden kann. — *Colorimetrische Bestimmung von Quecksilber(II). Dithizonlösung:* Dithizon wird in Chloroform gelöst, die Lösung wird mit verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt, die wäßrige Phase abgetrennt, diese mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit redestilliertem Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die CCl_4-Lösung wird im Kühlen gegen Licht geschützt aufbewahrt. Nach Bedarf wird sie mit CCl_4 so weit verdünnt, daß etwa 0,75 mg Dithizon auf 100 ml CCl_4 entfallen. *Ausführung der Bestimmung.* Zu 50—100 ml Probelösung, die höchstens 50 μg Hg enthält und sich in einem etwa 150 ml fassenden Scheidetrichter befindet, fügt man 10 ml Acetatpuffer-Lösung (5 ml n Essigsäure + 5 ml n Natriumacetat-Lösung) und eine hinreichende Menge 0,1 m Komplexon III-Lösung, schüttelt mit 20 ml genau abgemessener Dithizonlösung 30 sec lang aus, läßt die CCl_4-Schicht durch ein Papierfilter in eine passende Küvette ab und mißt die Lichtabsorption unter Vorschaltung des Orange-Filters mit dem lichtelektrischen LANGE-Colorimeter. Die Hg-Werte entnimmt man einer Eichkurve. Silbersalz macht man durch Zugabe von Thiocyanat unschädlich. Beleganalysen von 10—50 μg Hg, neben dem etwa die 1000fache Menge von Cu, Ag, Ni, Mn, Zn, Cd, Co, Pb, Bi, Fe oder Sb vorhanden war, zeigen Fehler von + 5 bis — 5%.

V. ŠEDIVEC[2] stellte fest, daß Quecksilber(II) sich in Gegenwart von Komplexon III mit *Mercaptophenylthiothiodiazolon*[3] quantitativ ausfällen und dadurch von den meisten häufigeren Schwermetallen abtrennen und bestimmen läßt. Der gelbe Niederschlag von der Zusammensetzung $Hg(C_8H_5N_2S_3)_2$ wird gewogen. Vorschrift: Zur Probelösung, die 20—100 mg Quecksilber(II) enthält, fügt man 0,1 m Komplexon III in hinreichender Menge, dann 10 ml 20%iger Ammoniumnitratlösung, macht gegen Phenolphthalein schwach ammoniakalisch, verdünnt mit Wasser auf

[1] Chem. Listy **45**, 10 (1951) [Tschechisch]; Coll. československ. chem. Commun. **15**, 1076 (1950). Univ. Prag.

[2] Chem. Listy **45**, 177 (1951) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[3] Vgl. J. V. DUBSKÝ u. Mitarb., diese Z. **96**, 267 (1934); **98**, 184 (1936); Mikrochem. **17**, 338 (1935).

200—300 ml, erhitzt bis fast zum Sieden und versetzt mit einer 2,5%igen wäßrigen Lösung des Fällungsreagenses in geringem Überschuß. Nun kocht man kurz, filtriert die noch heiße Lösung durch einen Filtertiegel, wäscht mit Wasser, trocknet bei 105° und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Quecksilber ist 0,30805. Abweichungen von der Vorschrift sind in folgenden Fällen nötig. Im Beisein von Beryllium, Titan, Zinn und Antimon ist die Zugabe von Seignettesalz neben Komplexon III erforderlich. Ist Chrom(III) anwesend, dann erhitzt man die Lösung vor der Zugabe von Ammoniak, um Chrom rasch in das Komplexonat überzuführen. Silber ist zuvor als Chlorid abzutrennen. Die Beleganalysen zeigen relative Fehler von maximal +0,2%, wenn die Proben keine analysenfremden Stoffe enthielten, und Fehler zwischen +1 und −1%, wenn in den Proben einzelne Schwermetalle im mehrfachen Gewicht des Quecksilbers vorhanden waren. Jodid verursacht Fehler von gegen −2%, wogegen Bromid und Chlorid nicht stören. Ausgesprochen störende Elemente sind Thallium, Gold und die Platinmetalle.

Die indirekte colorimetrische Bestimmung von Quecksilber gründen V. Vašák und V. Šedivec[1] auf die Umsetzung, die sich beim Durchschütteln von wäßriger Quecksilber(II)-salzlösung mit überschüssigem *Kupferdiäthyldithiocarbamat*, das in Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, vollzieht. Das Quecksilber wird quantitativ als farbloses Diäthyldithiocarbamat von der organischen Phase aufgenommen und verdrängt eine äquivalente Menge Kupfer, das als Ion in die wäßrige Schicht tritt. Infolgedessen vermindert sich die nur durch das vorhandene Kupfersalz bedingte Lichtabsorption der organischen Phase. Die Differenz zwischen der ursprünglich vorhandenen und der verbliebenen Lichtabsorption ist ein Maß für die Konzentration des Quecksilbersalzes. Von den häufiger vorkommenden Kationen stört nur Silber-Ion, das analog wie Quecksilber(II)-Ion reagiert. Von Anionen sind Jodid und Cyanid schädlich, da sie Quecksilber-Ion binden.

Eine geeignete Lösung von $Cu(DDC)_2$ in CCl_4 bereitet man, indem man 50 ml einer Kupfersulfat-Lösung (0,6285 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ im Liter enthaltend) auf 300 ml verdünnt, Natriumdiäthyldithiocarbamat in geringem Überschuß und einige Milliliter verdünntes Ammoniak zugibt und mit 1000 ml redestilliertem Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelt. Man trennt von der wäßrigen Phase und wäscht die Tetrachlorkohlenstoffschicht einige Male durch Schütteln mit Wasser, das man hernach abgießt, um Reste von NaDDC zu entfernen. Schließlich filtriert man durch ein Faltenfilter zur Befreiung von Feuchtigkeit und füllt mit reinem Tetrachlorkohlenstoff auf 2000 ml auf. Die Lösung enthält in 25 ml 100 μg Kupfer, die zur Bestimmung von etwa 300 μg Quecksilber ausreichen. Zwecks Bestimmung desselben fügt man zu der schwach sauren, 200 ml betragenden, in einem Scheidetrichter befindlichen Quecksilbersalz-Lösung 25 ml Acetatpuffer-Lösung (gleiche Volumina von n Natriumacetat-Lösung und n Essigsäure werden gemischt) und 25 ml $Cu(DDC)_2$-Lösung und schüttelt 1 min. Dann läßt man die organische Schicht durch ein Faltenfilter in die 10 ml-Küvette eines lichtelektrischen Colorimeters (Dr. B. Lange) ab und mißt die Lichtabsorption unter Vorschaltung des Grünfilters. Man eicht mit einer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung, die 25 μg Hg in 1 ml enthält. 33 Beleganalysen von Probelösungen mit Gehalten von 50—200 μg Hg und Gehalten an verschiedenen Schwermetallen in gleicher bis doppelter Menge des Quecksilbers zeigen Abweichungen von +5 bis −3 μg Hg.

Zum Nachweis von Quecksilber verwendet Z. Holzbecher[2] *Brenztraubensäure-phenylhydrazon*, das in mit Acetat gepufferten Quecksilber(II)-salzlösungen zunächst eine gelbe, dann grün werdende Färbung hervorruft und schließlich einen

[1] Chem. Listy 45, 437 (1951) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Chem. Listy 45, 442 (1951) [Tschechisch]. Techn. Hochschule Prag.

blauvioletten Niederschlag liefert. Die Reaktionsprodukte, ein Oxydationsprodukt des Reagenses und das Quecksilbersalz dieses Oxydationsproduktes, können mit organischen Lösungsmitteln unter Rotfärbung des Lösungsmittels ausgeschüttelt werden. Man bereitet das Reagens durch Mischen wäßriger, molarer Lösungen von Phenylhydrazin-hydrochlorid und von Brenztraubensäure. Das sich ausscheidende Brenztraubensäure-phenylhydrazon wird 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Man fügt 0,01 g des zerriebenen, festen Reagenses zu 5 ml der zu prüfenden neutralen bis schwach sauren Quecksilber(II)-nitrat-Lösung, setzt noch 1 ml einer 5%igen Cadmium- oder Zink-nitratlösung (zur Erhöhung der Empfindlichkeit) zu, schüttelt durch, erhitzt vorsichtig auf 40—50°, gibt 0,2—0,5 g festes Natriumacetat zu, schüttelt bis fast zum Klarwerden der Flüssigkeit und extrahiert mit 3—4 Tropfen Petroläther. Je nach Quecksilbergehalt ist die organische Schicht braunrot bis rosa gefärbt. Erfassungsgrenze: 2 μg Hg, Grenzkonzentration: 1 : 2500000. Die Reaktion wird durch viele Anionen und Kationen gestört oder verhindert, insbesondere durch J^-, CN^-, Au^{3+}, Cu^{++}, Ag^+, weniger durch Cl^-, Br^-, SCN^-, Pb^{++}, UO_2^{++}. Die Störung durch 3- und 4wertige Kationen kann zum Teil durch Zugabe von 1 ml 10%iger Seignettesalz-Lösung behoben werden.

Quecksilber und Bromide lassen sich nach M. E. Hall und G. M. Smith[1] auf Grund der Umsetzungen $Hg^{++} + 2\,Br^- \rightleftharpoons HgBr_2$ (1), $HgBr_2 + Br^- \rightleftharpoons HgBr_3^-$ (2), $2\,HgBr_3^- + (C_{12}H_8N_2)_3Fe^{++} \rightleftharpoons (C_{12}H_8N_2)_3Fe(HgBr_3)_2$ (3) gravimetrisch bzw. volumetrisch bestimmen.

1. Gravimetrische Bestimmung von Quecksilber. Das Produkt von Reaktion (3) ist ein dunkelroter kristalliner Niederschlag von Ferrointribromomercurat, spärlich löslich in Wasser, unlöslich in Kaliumbromid-Lösung, Bromwasserstoff-Lösung, Diäthyläther, Methylacetat und Äthylacetat, aber löslich in Äthylalkohol und Aceton. Es kann bei 110° C zur Gewichtskonstanz getrocknet werden und verträgt Erhitzen bis auf 273° C, ohne sich zu zersetzen. Um Quecksilber quantitativ niederzuschlagen, genügt es, die Konzentration von überschüssigem Ferroin bei 0,0001 m und die von überschüssigem Bromid zwischen 0,002 und 0,03 m zu halten. Zuviel Bromid verursacht infolge teilweiser Bildung des Komplexes $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot FeHgBr_4$ Überwerte. — *Vorschrift.* Die schwach saure Quecksilber(II)-nitrat-Lösung, die 1—60 mg Hg enthalten soll, versetzt man mit soviel 2%iger Kaliumbromid-Lösung, daß deren Konzentration, auf das Volumen 100 ml bezogen, 0,002 bis 0,02 m beträgt. Der p_H-Wert der Lösung soll etwa 5 sein. Nach Verdünnung mit Wasser auf 100 ml fügt man 2—7,5 ml 0,025 m Ferroin-Lösung zu, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Man rührt durch und filtriert nach 10—15 min durch einen Filtertiegel, wäscht mit 0,002 m Bromwasserstoffsäure, trocknet 1 Std bei 110° C und wägt. Durch Multiplikation mit 0,2726 findet man das Gewicht von Quecksilber. — Freie Mineralsäuren, Ag^+, Bi^{+++}, Cl^-, J^- und CNS^- stören in jedem Fall. Je 100 mg von Pb^{++} (in Gegenwart von Ammoniumacetat), Cu^{++}, Cd^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Ni^{++}, Mn^{++}, Al^{+++}, Zn^{++}, Ca^{++}, ferner freie Essigsäure bis 2 m sind ohne Einfluß. Bei p_H 5 ist die Anwesenheit von SO_4^{--} bis 0,05 m und NO_3^- bis 2 m zulässig. Hohe NH_4^+-Konzentration verzögert die Ausfällung, jedoch kann man der Verzögerung durch längeres Stehen und höhere Bromidkonzentration entgegenwirken.

2. Volumetrische Bestimmung von Quecksilber. Man titriert Quecksilber(II)-nitrat-Lösung, der 3—4 Tropfen Ferroin-Lösung beigemischt sind, mit Kaliumbromid-Lösung. Ist die Bildung von undissoziertem $HgBr_2$ gemäß Gl. (1) beendet, dann verursacht der erste überschüssige Tropfen der Bromid-Lösung zufolge Reaktion (2) und (3) eine rosa Trübung, die den Endpunkt anzeigt. 10—500 mg

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1181 (1951). Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn.

Quecksilber können so titrimetrisch in einem Volumen von 100 ml bestimmt werden. Schwefel- und Salpetersäure bis 1 m und Essigsäure bis 0,05 m beeinflussen die Ergebnisse nur sehr wenig. Größere Mengen Essigsäure verursachen erheblich zu niedrige Resultate. NH_4^+-Ion macht langsame Titration in Endpunktsnähe erforderlich. Vanadat und Molybdat stören nicht ernstlich bei 0,5 m HNO_3-Konzentration. Cl^- und Ag^+ stören. Die meisten der übrigen gewöhnlich vorkommenden Metall-Ionen sind ohne Einfluß.

3. Volumetrische Bestimmung von Bromid. Man kann die chlorid- und jodidfreie Bromid-Lösung, die 3 Tropfen Ferroin-Lösung enthält, mit Quecksilber(II)-nitrat-Lösung bis zum Verschwinden der rosa Trübung titrieren. Des schärferen Endpunktes wegen ist es besser, überschüssige Quecksilber-Lösung zuzufügen und mit Bromid-Lösung auf rosa Trübung zurückzutitrieren. R. Lang.

Die Borbestimmung mit Chromotrop B (p-Nitrobenzolazo-1.8-dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) nach Austin und McHargue[1] wird durch Mangan gestört, wie W. B. Healy[2] nachweist. Nach dieser Methode wird das zu untersuchende Pflanzenmaterial mit Bariumhydroxyd-Lösung zur Trockne eingedampft und 2 Std auf 600° erhitzt. Darauf wird der Rückstand in 70%iger Essigsäure aufgenommen. Beim Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ geht Mangan in Manganat(VI) über, das beim Ansäuern in MnO_2 und Permanganat disproportioniert:

$$3\,MnO_4^{2-} + 4\,H^+ = MnO_2 + 2\,MnO_4^- + 2\,H_2O.$$

Das entstandene Permanganat zerstört Chromotrop B. Dadurch wird zu wenig Bor gefunden. Es gelang bisher nicht, den Fehler vollständig auszuschalten.

W. Dewald.

Einwertiges Thallium läßt sich nach E. Bertorelle und L. Giuffré[3] potentiometrisch durch Titration mit Permanganat nach der Gleichung: $5\,Tl^+ + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ = 5\,Tl^{3+} + 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O$ bestimmen. Man versetzt die Lösung von 0,05—0,1 g Tl mit 10 ml konz. Salzsäure und 2 g KCl, verdünnt mit Wasser auf 150 ml und titriert bei einer Temperatur von 30—40° C mit der Permanganaltösung. Die Potentiale stellen sich unter diesen Bedingungen augenblicklich ein, man erhält einen glatten Wendepunkt und befriedigende Resultate. Indicatorelektrode ist eine Platinelektrode, Vergleichselektrode die gesättigte Kalomelelektrode, das Titrationsgefäß steht im Thermostaten, gerührt wird mit 80 Umdrehungen/min.

Über die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung von Thallium in Tl/Pb-Legierungen berichten E. Bertorelle und A. Tunesi[4]. Da für den Aufschluß dieser Legierungen normalerweise Salpetersäure verwandt wird, andrerseits das Thallium nach dem Aufschluß zur Gänze im einwertigen Zustand vorliegen soll, erbrachten die Autoren zunächst den Beweis, daß sich der Aufschluß mit HNO_3 1:10 bei leichtem Erwärmen ohne Oxydation des Thalliums bewerkstelligen läßt und daß HNO_3 in einer Volumkonzentration von 1:300 die potentiometrische Bestimmung nicht mehr stört. Hingegen stört die Anwesenheit von Bleichlorid in der Lösung. Man arbeitet daher nach folgender Vorschrift: Einer salpetersauren Lösung der beiden Metalle, in welcher auch die Konzentration der Metallionen ziemlich gering

[1] Austin, C. M., und J. S. McHargue: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **31**, 427 (1948).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1716 (1951). Dept. of Scient. a. Ind. Res., Wellington (Neu Seeland).

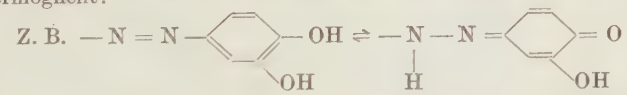
[3] Ann. di Chimica **40**, 132 (1950). Ist. di Chim. industr. dell'Univ. di Milano. Centro die Studi di Chim. metallurg. del C.N.R.

[4] Ann. di Chimica **41**, 34 (1951).

sein soll, wird KCl zugesetzt und so $PbCl_2$ und TlCl ausgefällt. Man setzt H_2SO_4 und danach HCl zu und titriert bei konstanter Temperatur, am besten bei 35° C. Das Blei als $PbSO_4$ stört nicht mehr, während abgeschiedenes TlCl in dem Maße in Lösung geht als Oxydation zu Tl^{3+} erfolgt. Diese Oxydation geht rasch vonstatten. Die Kurve Spannung/ml Reagens besitzt auch hier einen sauberen Wendepunkt.
P. Schmidt.

Eine neue Methode zur elektrolytischen Thalliumbestimmung wird von G. Norwitz[1] angegeben. Aus ammoniakalischer Ammoniumnitrat-Lösung des Thalliumsalzes wird unter Zusatz von Kupfer-Ionen, die depolarisierend die Abscheidung von metallischem Thallium an der Kathode verhindern, an der Anode Thallium(III-oxyd erhalten; man trennt in der Folge von der geringen Menge mitabgeschiedenen Kupfers elektrolytisch und zieht dessen Wert von der Erstbestimmung ab. Störend wirken Arsen, Chloride und Phosphate, die die Abscheidung von Tl_2O_3 verhindern; ferner Mn, Pb, Bi und mehr als 3 mg Sb, die den Elektrolytniederschlag verunreinigen, und Fe und Al, deren Hydroxyde etwas Tl einschließen. Zinn wird mit Salpetersäure als Metazinnsäure gefällt und abfiltriert. In einen 300 ml-Elektrolysierbecher pipettiert man die zu bestimmende, 0,002 bis 0,2 g Tl enthaltende Lösung, 100 ml Wasser, 20 ml Salpetersäure und 20 ml 10%ige Kupfernitrat-Lösung. Die Lösung neutralisiert man mit Ammoniak gegen Lackmus und fügt einen Überschuß von 3 bzw. 10 ml zu, je nachdem, ob weniger oder mehr als 0,02 g Tl vorhanden sind. Nach Verdünnung auf 190 ml elektrolysiert man bei 2 Amp. 1 Std lang an Platinnetzelektroden (Kathode mit 50 mm, Anode mit 25 mm Durchmesser). Hernach spült man die Elektroden mit Wasser und Alkohol ab, trocknet bei 160°C 20 min lang und wägt. Darauf löst man den Niederschlag in 15 ml Salpetersäure (1 : 1) und 5 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd wieder auf, kocht ein paar Minuten, verdünnt und elektrolysiert auf Kupfergehalt.
H. Zellner.

Germanium. *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Germaniums* verwenden A. Tchakirian und P. Bévillard[2] die Fällung mit 3,4-Dioxyazobenzol: Man versetzt eine Lösung von 20 mg Ge in 5 ml mit 30 ml alkoholischer Lösung von 3,4-Dioxyazobenzol (1 g auf 100 ml 95%igem Alkohol) und fügt dann 6 ml konz. Salzsäure zu. Der granatrote Niederschlag wird filtriert, nach Waschen mit verdünnter Salzsäure getrocknet, zweckmäßig in Gegenwart von etwas HNO_3 verascht, geglüht und als GeO_2 gewogen. Auch andere organische Verbindungen, wie Cyanidin und Delphidin, dagegen nicht Pelargonidin, außerdem auch ein Kondensationsprodukt von Saccharin mit Oxyhydrochinon und andere geben farbige Verbindungen mit Ge. Alle diese Verbindungen genügen folgenden Bedingungen: 1. Sie haben 2 Phenolgruppen in Orthostellung, 2. in Ortho- oder Parastellung einer derselben muß eine Gruppe stehen, die eine Prototropie des Kerns nach dem Schema ermöglicht:



W. Dewald.

P. Bévillard[3] gibt weitere Hinweise auf diese *Germaniumreagenzien*. Auch Gemische eines Chinons mit einem Phenol mit 2 OH-Gruppen in Orthostellung

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterd.) **5**, 518 (1951). Lab. G. Norwitz, Philadelphia 32, Pa., USA.
[2] C. r. Acad. Sci. (Paris) **233**, 1112 (1951).
[3] C. r. Acad. Sci. (Paris) **234**, 216 (1952).

geben mit Germanium in saurer Lösung gefärbte Niederschläge, z. B. gibt eine Mischung von p-Benzochinon mit Brenzcatechin tiefgrüne, mit Pyrogallol rote, mit Oxyhydrochinon braune, mit Tannin braun-gelatinöse, mit Brenzcatechinphthalein hellgrüne Fällung. (Titan, Zirkonium, Zinn(IV), Molybdän und Wolfram geben mit den Reagenzien zwar auch Färbungen, aber keine Ausfällung.) 3,4-Dioxyazobenzol-4′-sulfonsäure gibt mit Germanium eine Färbung, 4-Oxyazobenzol-4′-sulfon-säure erst bei gleichzeitiger Gegenwart eines o-Diphenols. Man kann umgekehrt auf *o-Diphenol* prüfen, wenn man als Reagens eine Lösung von 1 g 4-Oxyazobenzol-4′-sulfonsäure und 10 ml 0,4%ige Germanium-Lösung, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt, verwendet. o-Aminophenol oder o-Diaminreagenzien reagieren mit Germanium und o-Diphenol nicht. Die Reaktion auf Germanium tritt dagegen schon ein, wenn in einem Molekül beide erforderlichen Eigenschaften vorhanden sind, z. B. in konzentrierter wäßriger Lösung des Natriumsalzes der Alizarinsulfonsäure, die einen voluminösen gelben Niederschlag ergibt, während bei p-Stellung der Oxygrupen in 1,4-Dioxyanthrachinon-3-sulfonsäure die Reaktion ausbleibt. H. Zellner.

Für die colorimetrische Bestimmung von Germanium eignet sich nach Mitteilung von Hanna Newcombe, W. A. E. McBryde, J. Bartlett und F. E. Beamish[1] die Reaktion mit oxydiertem Hämatoxylin, das bei p_H 3,2 mit Germanium ein purpurfarbenes, fast unlösliches Reaktionsprodukt liefert. Der optimale Konzentrationsbereich für die Bestimmung beträgt 0,4—1,2 Teile Ge/1 Million. Läßt man der Farbreaktion eine Destillation aus salzsaurer Lösung vorausgehen, so lassen sich Störungen durch andere Elemente, von Si (> 8 mg%) abgesehen, ausschalten. Wenn nur geringe Mengen Germanium zu bestimmen sind, muß die Destillation aus salzsaurer durch eine solche aus vorwiegend schwefelsaurer Lösung ersetzt werden, wobei jedoch Sb, Sn und Pb stören. Bei Gegenwart dieser Elemente kombiniert man daher die Destillation aus salzsaurer Lösung mit einer Extraktion.

Colorimetrische Bestimmung. 5 ml der Germaniumlösung von p_H 2—4 versetzt man in einem 25 ml-Meßkolben mit 1 ml 1%iger Gelatinelösung (Schutzkolloid) und 1 ml der unten beschriebenen Reagenslösung. Nach genau 45 min verdünnt man mit einer Pufferlösung von p_H 3,2, die 500 ml 0,1 n Kaliumbiphthalat-Lösung und 147 ml 0,1 n HCl im Liter enthält. Man bestimmt dann die Absorption gegen eine entsprechend bereitete Vergleichslösung, die an Stelle der Germanium-Lösung Pufferlösung enthält, bei 550 mμ. — *Reagenslösung.* 3 g Hämatoxylin löst man in 500 ml Wasser und 200 ml Äthanol, gibt 20 ml 5%iges H_2O_2 hinzu, erhitzt 15 min bei 100°, läßt abkühlen und füllt auf 1 Liter auf. — *Destillation aus salzsaurer Lösung.* Die Germanium-Lösung wird unter Durchleiten von gereinigtem CO_2 mit 20 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und in 45 min weitgehend abdestilliert. Das Destillat fängt man in 2 hintereinander geschalteten Vorlagen auf, die mit je 50 ml Wasser beschickt sind, kühlt es dann mit Eis und gibt einen Überschuß von konz. NH_3 hinzu. Nach Eindampfen der Lösung verwendet man einen aliquoten Teil davon für die colorimetrische Bestimmung. Ein — einmal ermittelter — Blindwert, erhalten durch Wiederholung des Verfahrens ohne die Germanium-Lösung, wird jedesmal abgezogen. — Bei kleinen Mengen Ge ist man gezwungen, das ganze Destillat für die colorimetrische Bestimmung zu verwenden. Die Konzentration des durch Neutralisation der HCl gebildeten Salzes wäre dann so groß, daß es in der verbleibenden 5 ml-Lösung nicht mehr löslich wäre. Man wählt deshalb je nach Zusammensetzung der Probe einen der beiden folgenden Wege: *Destillation aus salzsaurer Lösung mit anschließender Extraktion.* Im Gegensatz zur obenbeschriebenen Destillationsmethode wird die 1. Vorlage mit 20 ml CCl_4 + 5 ml

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1023 (1951). Univ. of Toronto, Toronto, Canada.

konz. Salzsäure, die 2. Vorlage mit 20 ml CCl_4, die 3. mit Wasser beschickt. Als 1. Vorlagegefäß dient ein zylindrischer Scheidetrichter. Nach beendeter Destillation führt man den Inhalt der 2. und die CCl_4-Schicht der 1. Vorlage in eine mit 100 ml Wasser beschickte Glasstopfenflasche über und spült den Kühler und die 2. Vorlage mit CCl_4. Um Ge aus der wäßrigen Schicht der 1. Vorlage quantitativ mit CCl_4 extrahieren zu können, erhöht man durch Zugabe von 20 ml konz. HCl die HCl-Konzentration auf 10 n und extrahiert mit 3 weiteren 20 ml-Anteilen von CCl_4. Das gesamte CCl_4 wird in der erwähnten Glasstopfenflasche gesammelt und 4 Std energisch geschüttelt, wodurch das Ge wieder in wäßrige Lösung übergeführt wird. Diese macht man nach ihrer Abtrennung mit konz. NH_3 alkalisch und dampft auf 5 ml ein. Es folgt die colorimetrische Bestimmung. — *Destillation aus schwefelsaurer Lösung.* An Stelle der 20 ml konz. HCl gibt man 15 ml H_2SO_4 (1 : 1) + 3 ml HCl (1 : 1) in den Destillationskolben. In die ersten beiden Vorlagen füllt man je 50 ml Wasser. Man destilliert etwa 15—20 min bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen. Das alkalisch gemachte Destillat verdampft man, wie oben angegeben, und colorimetriert. H. Mesech.

Für die maßanalytische Bestimmung von Zinn verwendet M. L. Malaprade[1] das jodometrische Verfahren nach Reduktion mit Antimon. Es hat den Vorzug, daß Fe, Sb, As, Pb usw. nicht stören. Das verwendete Antimon darf weder zu fein noch zu grob sein. Am besten verwendet man ein Metallpulver, das durch ein 100-Maschensieb geht. In *Kupferlegierungen* arbeitet man wie folgt: 1 g der zu untersuchenden Legierung[2] (Bronze usw.) wird mit 10 bis 20 ml bromhaltiger Salzsäure gelöst, der Überschuß von Brom wird vertrieben. Eine aliquote Menge, entsprechend 100 bis 200 mg Bronze, wird mit Salzsäure und Wasser auf 60 ml verdünnt, so daß die Lösung 8 n an Salzsäure ist. Dann wird mit 1 g mäßig feinem Antimon reduziert, zum Schluß wird 20 min leicht gekocht. Nach Erkaltenlassen unter CO_2 und Zusatz von etwa 5 ml 10%iger NH_4SCN-Lösung wird mit eingestellter Jodlösung titriert. — Der Zusatz von NH_4SCN ist notwendig, um das Gleichgewicht $CuJ + \frac{1}{2} J_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 J^-$ nach links zu verschieben, indem CuJ sich mit Rhodanid-Ionen zu dem schwerer löslichen CuSCN umsetzt.

W. Dewald.

Titan. *Zur Titanbestimmung mit Thymol*[3] (mindestens 25 mal empfindlicher als Wasserstoffperoxyd) werden von J. V. Griel und R. J. Robinson[4] spektrophotometrische Charakteristiken angegeben. Die maximale Absorption findet bei 440 mμ statt, die maximale Farbintensität wird nach 10 min erreicht und bleibt mindestens 2 Std. konstant. Diese Beobachtungen gelten für Lösungen mit 5 mg Titan je Liter und einem 35fachen Überschuß des Reagenses. Der große Reagensüberschuß ist zur Vollendung der Reaktion notwendig. Temperaturänderung zwischen 15° und 35° C ist ohne merklichen Einfluß auf die Reaktion. Das Beersche Gesetz gilt. Nichtstörende Substanzen sind: Natriumsilicat, Ferrichlorid, Aluminium- und Magnesium-Ionen, Phosphat und Zinnverbindungen. Störend wirken dagegen Wasserstoffperoxyd, Antimonpentachlorid, Wolfram- und Vanadinverbindungen, Fluoride. *Thymolreagens-Lösung*: Eine 1%ige (Gewichtsprozent) Lösung von Thymol wird hergestellt, indem man geschmolzenes Thymol

[1] Bull. Soc. chim. France **1951**, 739. E. N. S. I. C. Nancy.

[2] Auch in Zink mit einem Gehalt von mindestens 0,01% Zinn läßt sich dieses so bestimmen. Die Einwaage beträgt dann 3 g.

[3] Vgl. u. a. J. Hall und J. Smith, J. Proc. Amer. Phil. Soc. **44**, 196 (1905); V. Lenher und W. G. Crawford, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 138 (1913); vgl. diese Z. **54**, 607 (1915).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1871 (1951). Univ. of Washington, Seattle, Wash.

langsam unter starkem Rühren in eiskalte konz. Schwefelsäure einträgt. Die hell strohfarbene Lösung ist ungefähr eine Woche brauchbar. Wird Thymol in Eisessig gelöst, bevor die Zugabe von Schwefelsäure erfolgt, so ist die resultierende Lösung beträchtlich gefärbt und dunkelt rasch. Andere Lösungsmittel für Thymol, wie Aceton, Äthylalkohol usw. benehmen sich ähnlich. H. Schmidt.

Um Titan von Aluminium und einigen Schwermetallen zu trennen, führen R. Přibil und P. Schneider[1] die Fällung von Titan aus Titan(IV)-chlorid-Lösung mit Ammoniak in Gegenwart von *Äthylendiamintetraessigsäure* [*Komplexon III*] aus. Das Komplexon III hält diese Metalle infolge koordinativer Bindung in Lösung, wogegen Titan in der Kälte, wenn auch langsam, so doch quantitativ und in körniger Form gefällt wird. *Vorschrift.* Zur sauren Titan(IV)-chlorid-Lösung fügt man eine hinreichende Menge von Komplexon III (die Verfasser verwenden bis 100 ml einer 0,1 m Lösung), dann 0,5 bis 1 g Ammoniumchlorid, verdünnt auf 100 ml und versetzt mit Ammoniak bis zum bleibenden deutlichen Geruch. Sobald sich die Lösung zu trüben beginnt, rührt man kräftig um und wiederholt dies von Zeit zu Zeit. Nach 5 Std. filtriert man von dem gut aufgewirbelten Niederschlag ab, wäscht ihn gründlich mit einer 2%igen Lösung von Ammoniumnitrat, gegebenenfalls mit Wasser, trocknet, glüht und wägt als TiO_2.

Beleganalysen von 25 bis 250 mg TiO_2 zeigen Fehler von +0,2 bis —0,2 mg. Bis 280 mg Aluminium beeinflußen die Ergebnisse nicht merklich. Eisen, in Mengen bis zu 360 mg stört nicht, es wird nur in Spuren adsorbiert. Chrom muß vor der Fällung in Chromat übergeführt werden. Größere Manganmengen erfordern doppelte Fällung des Titans. Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismut, Cadmium und Nickel verursachen eher negative Fehler. Um Titan, Eisen und Aluminium in der gleichen Lösung zu bestimmen, fällen die Verfasser das Eisen im Filtrat von $Ti(HO)_4$ mit Lauge. Aluminium wird im Filtrat vom Eisenhydroxyd gefällt, indem die Lösung mit Salzsäure angesäuert, das Komplexon mit einer äquivalenten Menge Calciumnitrat gebunden und die Lösung schließlich mit Ammoniak bis zum schwachen Geruch versetzt wird. Die Eisen- und Aluminiumniederschläge werden in bekannter Weise aus salzsaurer Lösung mit Ammoniak umgefällt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Verfasser wenden diese Trennungen und Bestimmungen bei der *Analyse von Bauxit* an. R. Lang.

Zirkon. *Die Tannin-Methode*, die A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao[2] bereits früher zur Trennung des Zirkons von Thorium empfohlen hatten, kann nach neuen Versuchen der Verfasser[3] zur Trennung von fast allen Elementen angewandt werden, die gewöhnlich mit Zirkon zusammen vorkommen. Ausnahmen bilden Zinn und Titan. Man arbeitet in 0,1 n —0,15 n Salzsäure-Lösung und erzielt in dieser schon durch einfache Fällung eine quantitative Trennung von Uran, Mangan, Beryllium, Eisen(III), Aluminium, Nickel und Ceriterden. In Anwesenheit von Chrom und Vanadin ist doppelte Fällung notwendig. Mit Tannin können noch 0,002 mg ZrO_2 je ml nachgewiesen werden, eine quantitative Bestimmung mit diesem Reagens ist möglich für mindestens 0,6 mg ZrO_2 je ml. Die Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Trennungen stimmt in allen wesentlichen Punkten mit der früher gegebenen Vorschrift[2] überein. H. Schmidt.

---

[1] Chem. Listy **45**, 7 (1951) [Tschechisch]. Coll. Československ. chem. Commun. **15**, 886 (1952). Univ. Prag.

[2] Analyst **75**, 555 (1950); vgl. diese Z. **134**, 220 (1951/52).

[3] Purushottam, A., und Bh. S. V. Raghava Rao, Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterd.) **70**, 555 (1951). Andhra Univ., Waltair (S.-Indien).

Nach Ch. Venkateswarlu und Bh. S. V. Raghava Rao[1] wird Zirkon durch *Zimtsäure* in 0,1 n salzsaurer oder salpetersaurer Lösung quantitativ gefällt. Bis zu 0,6 mg Zirkon kann bestimmt werden unter gleichzeitiger Abtrennung von Thorium, Mangan, Uran, Cerit-Erden, Beryllium, Aluminium, Nickel und Eisen. Nur bei Eisen(III) ist eine zweite Fällung notwendig. Da jedoch der Niederschlag im Gegensatz zum Thoriumniederschlag keine konstante Zusammensetzung hat, muß man ihn zum Oxyd glühen. — Man versetzt 100 ml der zu untersuchenden Lösung mit soviel 2 n Salzsäure, daß beim Erreichen des Endvolumens eine Konzentration von 0,1 n Salzsäure vorliegt, erhitzt nach Zusatz von 15 g Ammoniumnitrat zum Sieden, setzt eine Lösung von 0,4 g Zimtsäure in 100 ml kochendem Wasser unter ständigem Rühren zu, kocht 5 min und läßt dann stehen bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und die überstehende Lösung klar geworden ist. Hierauf filtriert man heiß, wäscht 3—4mal mit einer 3%igen Lösung von Ammoniumnitrat in 0,1 n Salzsäure und dann mit Ammoniumnitrat allein, verascht, glüht und wägt als ZrO_2. Ist Eisen vorhanden, so wird der Niederschlag nicht vollständig ausgewaschen, sondern in heißer Salzsäure (1:1) gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, angesäuert (0,1 n Salzsäure) und Zirkon gefällt. — Versuche, Zirkon von Titan, Vanadin, Chrom und Zinn zu trennen, scheiterten.

H. Schmidt.

Ein neues fluorometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Zirkonium (unter 0,25%) in keramischen Massen, Sand, Ton usw. geben W. C. Alford, L. Shapiro und Ch. E. White[2] bekannt. Nach Auszügen störender Begleitstoffe und Elektrolyse an der Quecksilberkathode zur Abscheidung von Eisen mißt man von der schwefelsauren Lösung zusammen mit Flavonol die Fluorescenz im gefilterten UV-Licht, wobei sämtliche störenden Substanzen mit Ausnahme von Hafnium ausgeschaltet sind. Die sehr verläßliche Methode übertrifft die besten gravimetrischen Verfahren.

0,050—0,250 mg ZrO_2 enthaltendes feingepulvertes, trockenes Material gibt man auf die 10—15fache geschmolzene und wieder abgekühlte Mischungsmenge von 3 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat und 1 Teil wasserfreiem Borax in einem Platintiegel und schmelzt 15—20 min bei 900—1000° C, stellt noch heiß in 100 ml Wasser, mit welchem man den Schmelzkuchen nach kurzem Kochen über Nacht auf dem Dampfbad stehen läßt. Hierauf zerdrückt man stärkere Klumpen, rührt kräftig, kocht wieder und filtriert. Den Filterinhalt wäscht man 2—3mal mit 2%iger Natriumcarbonat-Lösung, sodann 2mal mit Wasser, verwirft das Filtrat, löst den Filterrückstand durch tropfenweisen Zusatz von 5 n Schwefelsäure und wäscht gründlich mit Wasser nach. Die Lösung macht man mit 5 n Natronlauge alkalisch gegen Phenolphthalein und gibt noch 5 ml Alkali im Überschuß zu. Den gebildeten Niederschlag läßt man unter Umrühren ein paar Minuten stehen und filtriert dann durch das bereits vorher verwendete Filter. Nach 5—6maligem Waschen verwirft man das Filtrat, löst den Filterrückstand tropfenweise mit genau 20 ml 1 n Schwefelsäure und füllt in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. Einen 10 ml-Anteil davon elektrolysiert man in der Quecksilberkathodenzelle nach Melaven mit 0,5 Amp. 45 min lang zur Entfernung von Eisen und anderen Schwermetallen. Man läßt die verbleibende Lösung ab, wäscht das Elektrolysengefäß mit 10—12 ml 0,2 n Schwefelsäure nach, versetzt die Lösung mit 1 ml 0,01%iger alkoholischer 3-Oxyflavon-Lösung, füllt mit 0,2 n Schwefelsäure zu 25 ml auf, mischt und läßt 20 min, vor Sonnenlicht geschützt, stehen. Gleichzeitig bereitet man eine Blindlösung und eine Standardzirkonium-Lösung mit

[1] J. Indian Chem. Soc. **28**, 354 (1951). Andhra Univ. Waltair (S.-Indien).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1149 (1951). Univ. of Maryland, College Park, Md.

je 1 ml der gleichen Flavonollösung und 0,2 n Schwefelsäure auf 25 ml Lösung. Darauf mißt man mit einem Fluorometer bei ultraviolettem Hg-Licht die Fluorescenz, wobei man mit einem Corningfilter Nr. 5874 die Hg-Linie 3650 Å isoliert und mit Wratten-Filter C 5 und Corning-Filter 3060 die Eigenfluorescenz von Flavonol ausschaltet. Man zieht den Blindwert ab und entnimmt den Zirkongehalt der gradlinig verlaufenden Eichkurve. H. Zellner.

Thorium. *Die Thoriumbestimmung mit seleniger Säure*, die von Kot'a[1] als gravimetrisches Bestimmungsverfahren empfohlen wurde, läßt sich nach Untersuchungen von G. S. Deshmukh und L. K. Swamy[2] zu einer einfachen jodometrischen Methode umgestalten. Man bestimmt den Selenitgehalt des abfiltrierten und gewaschenen Niederschlages und schließt daraus auf die Thoriummenge. Da die Thoriumfällung mit seleniger Säure aus wäßriger Lösung nicht quantitativ ist, fällt man aus einer mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzten Lösung. In Anwesenheit von Cer(III)-salz wird die Alkoholmenge aber auf die Hälfte herabgesetzt, um die Mitfällung von Cer(III)-selenit zu vermeiden. Cer(IV) muß zunächst zu Cer(III) reduziert werden. — Man bringt die zu untersuchende Thoriumlösung (Nitrat oder Chlorid) auf p_H 5,5—6,0, versetzt mit Alkohol und fällt langsam unter Rühren mit einer 20%igen wäßrigen Lösung von seleniger Säure. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 25—30 ml 2%iger Lösung von seleniger Säure und anschließend mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Man löst den Niederschlag dann in so wenig konz. Salzsäure, daß die Lösung nach dem Verdünnen auf 250 ml 1—2 n salzsauer ist. Die jodometrische Bestimmung des Selens in der Lösung kann erfolgen, indem man entweder 10 ml der Lösung mit 2 g KJ versetzt und das frei gewordene Jod mit Thiosulfat-Lösung titriert oder indem man nach J. F. Norris und H. Fay[3] mit einem geringen Überschuß an Thiosulfat-Lösung versetzt und den unverbrauchten Rest mit Jodlösung zurücktitriert. Die ungefähr benötigte Thiosulfatmenge muß in einem Vorversuch ermittelt werden. 1 Mol selenige Säure entspricht bei dieser Titration 4 Molen Thiosulfat. Der Analysenfehler beträgt nach Angabe der Verfasser etwa 1%.

Zur Bestimmung von Thorium und zu seiner Trennung von Uran kann nach K. V. S. Krishnamurty und Bh. S. V. Raghava Rao[4] *Anissäure* als Reagens verwendet werden. Bis zum Verhältnis Thorium : Uran = 1 : 2 genügt eine einfache Fällung, durch eine zweite Fällung ist es möglich, die Trennung bis zu einem Verhältnis 1 : 8 durchzuführen. — Zu der etwa 0,1—0,2 g ThO_2 enthaltenden Lösung, welche gegen Kongorot neutral sein soll, gibt man 10—15 g Ammoniumchlorid, verdünnt auf 200 ml und kocht. Zur kochenden Lösung gibt man ebenfalls zum Sieden erhitzte 0,75%ige Anissäurelösung (für je 0,1 g ThO_2 100 ml), kocht 2 min und läßt den Niederschlag anschließend auf einem Wasserbad absitzen. Nach einer halben Stunde wird abfiltriert und mit heißem Wasser (welches je 100 ml 0,075 g Anissäure und 2 g NH_4Cl enthält) ausgewaschen. Man glüht und wägt als ThO_2. Beträgt der Gehalt an Uran das doppelte des Thoriumgehaltes, so wird der unvollständig ausgewaschene Niederschlag durch mehrmaliges Aufgießen von je 25 ml heißer Salzsäure (1 : 1) vom Filter in das Fällungsbecherglas gelöst. Der Filter wird zerkleinert, mit 50 ml Salzsäure (1 : 1) gekocht, filtriert und die beiden Filtrate werden vereinigt. Nach Neutralisation mit Ammoniak wird erneut gefällt.

H. Schmidt.

---

[1] Chem. Listy **27**, 79, 100, 150, 194 (1933).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 218 (1952). Benares Hindu Univ., Benares.

[3] Amer. Chem. J. **18**, 705 (1896); vgl. diese Z. **50**, 510 (1911).

[4] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterd.) **70**, 421 (1951). Andhra Univ., Waltair, S.-Indien.

Die Bestimmung geringer Mengen Thorium nach der Oxalat-Permanganatmethode[1] führen V. Majer und M. Cejpová[2] folgendermaßen aus: 5 ml Thoriumlösung, 0,3 bis 30 mg Thoriumdioxyd enthaltend, versetzt man mit 5 ml 2 n Salpetersäure, erhitzt im Dampfbad, fügt tropfenweise 5 ml gesättigte Oxalsäure-Lösung zu, beläßt 1 bis 2 Std. am heißen Dampfbad, kühlt dann ab und läßt über Nacht stehen. Man filtriert mit Hilfe eines Emichschen Filterstäbchens, wäscht 4mal mit insgesamt 15 ml 0,01 n Salpetersäure, löst das Thoriumoxalat in 5 ml 2 n Schwefelsäure und titriert mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung bei 90° C. Die Bestimmung gibt auch bei Anwesenheit von U^{VI} gute Resultate, wenn ein gewisses Grenzverhältnis U:Th nicht überschritten wird. Bei einem Endvolumen von 15 ml lassen sich 0,5 mg ThO_2 neben höchstens 200 mg UO_3, 5 mg ThO_2 neben höchstens 175 mg UO_3 und 30 mg ThO_2 neben höchstens 120 mg UO_3 bestimmen.
R. Lang.

Vorschriften für die potentiometrische Bestimmung von Hydrazinsulfat mit Jodatlösung geben W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik[3]. Die Hydrazin-Jodatreaktion führt je nach pH-Bereich bzw. Säureart zu 3 definierten Endstufen: Jodmonochlorid, Jod oder Jodid. Die Reproduzierbarkeit beträgt in den beiden ersten Fällen 0,2, im letzten Fall 0,2—1%. Die Anwendung der Methode soll auf die Bestimmung des Hydrazin-Stickstoffs in organischen Verbindungen ausgedehnt werden. Die apparative Anordnung ist die übliche.

a) *Monochlorid-Endpunkt.* Man löst die Hydrazinverbindung in 15 ml Wasser, gibt 45 ml konz. Salzsäure[4] hinzu und kühlt ab. Man titriert dann anfangs rasch, gegen Ende der Titration tropfenweise mit der 0,025 m Jodat-Lösung entweder bis zum größten Potentialsprung oder bis zu einem Potential von 700—800 mV. — b) *Jod-Endpunkt.* Man löst in 45 ml Wasser, setzt 15 ml konz. H_2SO_4 hinzu und führt die Bestimmung, wie oben angegeben, durch. Die Genauigkeit und Schnelligkeit der Titration können erhöht werden, wenn man zu Beginn 15 ml Chloroform zusetzt. — c) *Jodid-Endpunkt.* Man löst in 60 ml siedendem Wasser und kühlt die Lösung in einer Stickstoff-Atmosphäre ab, gibt 3 g festes NaOH hinzu und kühlt wieder. Die Titration führt man, wie unter a) angegeben, aus. H. Mesech.

Mikrocolorimetrische Bestimmungen von Nitrit, Sulfit und Furfurol beschreiben I. M. Korenman, F. S. Frum und A. A. Russkich[5]. Es gelang durch Anwendung geeigneter Geräte, mit 10—100 mm^3 zu untersuchender Lösung auszukommen und darin 0,01—1 μg der gesuchten Substanz auf 6—8% genau zu bestimmen. — Zur Bestimmung von Nitrit und Stickoxyden dient die Reaktion mit Sulfanilsäure (50 mg Sulfanilsäure in 15 ml 20%iger Essigsäure) und α-Napthylamin (man kocht 10 mg α-Naphthylamin mit 2 ml Wasser, filtriert und füllt mit 20%iger Essigsäure auf 15 ml auf). Zur Bestimmung versetzt man 30—100 mm^3 Probelösung mit je 10 mm^3 der Reagenslösungen und vergleicht die entstehende Färbung mit Standardlösungen. Von Luft, die auf Stickoxyde zu prüfen ist, entnimmt man 100 ml, schüttelt 30 min mit 1 ml Wasser und führt die Nitritbestimmung in 30—100 mm^3 wie angegeben aus. — Die Bestimmung von SO_2 erfolgt mit Fuchsinformaldehydreagens, das in Gegenwart von Sulfiten eine violette Färbung gibt. Man entnimmt

---

[1] Gooch, F. A., und K. Kobayashi, Amer. J. Sci. **45**, 227 (1918); Eichelberger, L., und W. G. Bibler, J. Biol. Chem. **122**, 323 (1938).

[2] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 874 (1950).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 890 (1951). U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif.

[4] Die Säuremenge kann nach Umständen geändert werden.

[5] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 3 (1950) [Russisch].

eine Luftprobe von 100 ml und schüttelt dieselbe 30 min mit 1 ml Wasser. 100 mm^3 Lösung werden mit 40 mm^3 Fuchsinformaldehydreagens versetzt. (Man mischt 0,1 ml 0,3%ige Lösung von basischem Fuchsin mit 1,2 ml 5 n Schwefelsäure und 5 ml Wasser, läßt etwa 30 min stehen und gibt dann 1 Tropfen 40%ige Formaldehydlösung zu.) Nach 20, spätestens nach 50 min wird die entstandene Violettfärbung mit Standardlösungen verglichen. Der maximale absolute Fehler übersteigt nicht 0,1 μg SO_2 in der Probe. — Der Bestimmung von Furfurol liegt die Reaktion mit Anilin-Lösung in Essigsäure zugrunde, wobei eine intensive rosa oder rote Färbung entsteht. Man arbeitet mit einer frisch hergestellten Lösung von reinem Anilin in dem gleichen Volumen 80%iger Essigsäure. Es werden 80 mm^3 Furfurol-Lösung in 80%iger Essigsäure mit 20 mm^3 Reagens versetzt und nach 5 min die Färbung mit gleichzeitig hergestellten Standardlösungen verglichen. Die Färbung ist unbeständig. Lösungen von 0,01 μg Furfurol in 80 mm^3 entfärben sich schon nach 10 min. Bei einem Gehalt von 1 μg Furfurol tritt die Entfärbung nach 2,5 Std ein. Beständige Vergleichslösungen können aus mit 0,1 n Salzsäure versetzten Methylorange-Lösungen hergestellt werden. Sie sind 5–7 Tage haltbar. Der absolute Fehler der Bestimmung beträgt 0,01—0,05 μg Furfurol in der Probe.

A. Trofimow.

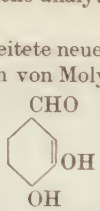
Für die maßanalytische Bestimmungsmethode des Molybdäns, die auf der Reduktion des Molybdäns zur dreiwertigen Stufe und der darauffolgenden Titration Permanganatlösung beruht, geben E. Gagliardi und W. Pilz[1] eine neue Ausführungsvorschrift an. Sie ist hauptsächlich durch die Verwendung von Zinkstaub als Reduktionsmittel gekennzeichnet. Für den Eisengehalt des Zinkstaubs ist eine Korrektur anzubringen, die aber nicht von der Menge Zinkstaub, sondern praktisch nur von der Säurekonzentration und der Einwirkungsdauer abhängt. Zur Durchführung eines Teiles der Reduktion dient ein Reduktorfilter, nämlich die Tulpe eines Filtertiegels, die man zunächst mit Glaswolle, darüber 1 cm hoch mit Glasperlen und weiter mit 15—20 g Zinkstaub füllt. Dieser wird, um Zusammenbacken zu vermeiden, 30 min lang unter Kühlung in 1:4 verdünnte Schwefelsäure gegeben und nach Einsaugen in die Tulpe mit 300 ml 2%iger Schwefelsäure (Waschflüssigkeit) gewaschen. Das Saugrohr der Tulpe reicht bis auf den Boden einer 2000 ml-Saugflasche. An den oberen Rand der Tulpe ist eine 500 ml fassende Kugel (Rundkolben) angeblasen, in dessen Hals sich ein Weithalstrichter befindet. — *Arbeitsvorschrift*: 100—300 ml der zu untersuchenden Molybdatlösung, die 5—300 mg Mo enthält, versetzt man mit 30 ml Schwefelsäure (1:1), kühlt unter 15° C, gibt etwa 5 g Zinkstaub zu, verschließt mit Bunsenventil und läßt genau 10 min stehen. Inzwischen füllt man in die Saugflasche des Reduktorfilters 15—40 ml Randallscher Lösung[2] (50 mg $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in 300 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 50 ml 75%iger Phosphorsäure und 60 ml konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt) und in die Tulpe 100 ml Waschflüssigkeit. Nach Ablauf der 10 min Reduktionsdauer gibt man die Molybdänlösung auf, wäscht unter Saugen und Ausspülen des Kolbens mit insgesamt 100 ml Waschflüssigkeit derart, daß 1 cm hoch Flüssigkeit über der Zinkschicht bleibt und titriert dann die reduzierte Lösung (die 4—5 Std. beständig ist) mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bis zur Rotfärbung. Der auf den Eisengehalt des Zinkstaubs zurückzuführende Leerwert wird in einer Blindprobe bestimmt. Er beträgt etwa 0,3 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Das Lösungswasser und die Reagenzien werden vor Gebrauch bei etwa 60° C mit Permanganat-Lösung bis zur ersten bleibenden Rotfärbung versetzt.

A. Herrmann.

[1] Mh. Chem. (Wien) **82**, 1012 (1951). Univ. Graz.

[2] Randall, D. L., Amer. J. Sci. [4] **24**, 313 (1907); vgl. diese Z. **65**, 198 (1924/25).

Die von M. Ja. Šapiro[1] ausgearbeitete neue *colorimetrische Methode der Molybdänbestimmung* beruht auf der Reaktion von Molybdänsalzen mit Protocatechualdehyd



bei p_H 6,6—7,0 und Zimmertemperatur. Hierbei wird je nach der Konzentration die Lösung gelb bis orange gefärbt. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion beträgt 0,2 μg Molybdän in 1 ml Lösung. Die entstehende Färbung unterliegt dem Gesetz von Lambert-Beer. — Man erwärmt 0,1—0,25 g Stahl mit 12—15 ml Schwefelsäure (1:4). Nach beendeter Reaktion wird mit 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und 10 min gekocht. Der unlösliche Rückstand wird getrennt, dem Filtrat werden 0,5 g Weinsäure zur Bildung von Wolfram- und Vanadinkomplexverbindungen zugegeben. Man fügt nun 5 ml Kupfersulfatlösung zu mit einem Gehalt von 0,05 g Kupfer und verdünnt auf 50 ml. In die siedende Lösung wird 15 min lang H_2S eingeleitet, dann mit gleicher Menge heißem Wasser verdünnt, erneut 10 min H_2S durchgeleitet, 3 min gekocht, 10 min H_2S eingeleitet und dann 1 Std bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Kupfer- und Molybdänsulfide werden filtriert und mit einer Lösung, bestehend aus Schwefelsäure (1:99), gesättigt mit H_2S und einem Zusatz von 20 g Weinsäure in 1 l gewaschen. Die gewaschenen Sulfide werden vorsichtig bei 400—500°C verascht; die Asche wird mit 1,5 ml 3%iger Natronlauge zur Auflösung von MoO_3 bei Siedetemperatur behandelt. Man filtriert, wäscht 2—3 mal mit siedender 0,3%iger Natronlauge und 2 mal mit Wasser, überführt das Filtrat und die Waschflüssigkeiten in einen 50 ml-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. 10 ml Lösung werden mit 0,1 n Salzsäure in Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiert. Danach werden 25 ml Lösung in einen anderen 50 ml-Kolben gebracht, mit der berechneten Menge 0,1 n Salzsäure neutralisiert und bis zur Marke verdünnt. 10 ml der neutralen Lösung werden mit 1 ml 0,10%iger wäßriger Protocatechualdehydlösung versetzt und nach 15—20 min wird die entstandene Färbung mit Standardlösungen verglichen. Zur Herstellung der Standardlösungen löst man 0,2300 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ in 250 ml Wasser. 1 ml dieser Lösung entspricht 0,5 mg Molybdän. Durch entsprechende Verdünnungen werden Lösungen mit 20, 10, 5, 2 μg Mo in 1 ml hergestellt. A. Trofimow.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur Bestimmung der Halogene in photographischen Emulsionen empfehlen G. Wagner und A. Pelz[2] das folgende Verfahren. *Behandlung der Emulsionsträger:* In der Dunkelkammer entnommene 2—4 dm^2 des Materials (Platten, Filme usw.) werden nach genauem Abmessen 1 mal mit 100, 2 mal mit je 50 ml 0,5%iger NaCN-Lösung und 2 mal mit je 50 ml H_2O bei Zimmertemperatur je 5 min extrahiert. Die in einem Dest.-Kolben vereinigten Extrakte erhitzt man bei gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 5 min lang zum Sieden. Hierauf wird die Lösung

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 371 (1951) [russ.].

[2] Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 209 (1951). Techn. Hochschule Wien.

mit 22 ml 1 n Essigsäure auf p_H 5,7 eingestellt; bis zum Auftreten einer opalescierenden Trübung wird erneut CO_2 durchgeleitet, dann H_2S bis zur Beendung der quant. Ag-Ausscheidung. Gegen ein auftretendes Schäumen setzt man 10 bis 20 ml Äthanol zu. Nach dem Abstellen des H_2S-Stromes wird nochmals Essigsäure (1:9, 50 ml) zugefügt und weiter im CO_2-Strome auf 150 ml eingedampft. Die erkaltete Lösung filtriert man durch ein Blaubandfilter in einen 250 ml-Meßkolben. — *Ag-Bestimmung:* Niederschlag und Filter sowie im Dest.-Kolben verbliebene Ag_2S-Spuren werden in 5 –7 ml abs. HNO_3 über einem Mikrobrenner aufgeschlossen, die Bestimmung des Ag-Gehaltes der Lösung erfolgt titrimetrisch nach Gay-Lussac oder Volhard. Bei Berechnung des Ag-Gehaltes aus dem Halogengehalte wäre nicht festzustellen, ob es sich um gewaschene oder um ungewaschene Emulsionen handelt. — *Die Bestimmung der Halogene* erfolgt potentiometrisch in dem in Abb. 1 wiedergegebenen Apparat. Als Stromanzeiger dient ein empfindliches Galvanometer (etwa 10^{-7} Amp. je Skalenteil) oder besser ein Röhrengalvanometer. Der weite Teil des Titriergefäßes faßt 250—400 ml, der enge, durch einen Gummistopfen verschlossene, hat etwa $^1/_{50}$ dieses Volums (Radienverhältnisse etwa 7:1). Die Elektroden, Silberdrähte (d = 0,08 mm), laufen durch Glascapillaren (Länge 5—6 cm, lichte Weite 1 mm), in denen sie zur Vermeidung eines unmittelbaren Überganges Lösung-Draht-Luft mit Wachs eingekittet sind. Ein äquivalenter Teil der zu untersuchenden Lösung wird in das Titriergefäß eingefüllt, dazu kommt wegen konstanter Leitfähigkeit noch im Verhältnis 1:5 eine 5%ige, bei Bestimmung nur eines Halogens eine 2%ige $Ba(NO_3)_2$-Lösung. Titriert wird mit 0,02 noder 0,01 n $AgNO_3$-Lösung aus einer 50 ml- bzw. einer 10 ml-Bürette, deren Füllung ausreichen soll. Nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit entleert man den engen Gefäßteil durch Blasen in den Schlauchansatz und bewirkt dadurch ein gutes Durchmischen im weiten Teile durch den Rührer. Nach Zurückfließen der Flüssigkeit mit etwas Bodenkörper in den engen Teil titriert man tropfenweise in Abständen von 30—60 sec weiter bis zum maximalen Galvanometer-Ausschlag, der das Titrationsende anzeigt. Die Elektroden sind nicht dauernd gebrauchsfähig, sie „erkranken", was zu anhaltenden hohen Restpotentialen und sogar zu einer Potentialumkehr führen kann. In einer Tabelle zusammengefaßte Analysenbeispiele zeigen, daß die zu erzielenden Ergebnisse technisch durchaus befriedigen. Bei der Bestimmung von Br neben Cl und J unvermeidliche Titrierfehler gleicht man mittels der Korrekturtabelle nach H. Flood und B. Bruun[1] aus. Nach Einübung lassen sich Ag und die 3 Halogene an nur 2 dm^2 eines Emulsionsträgers etwa innerhalb 5 Std nebeneinander bestimmen. A. Herrmann.

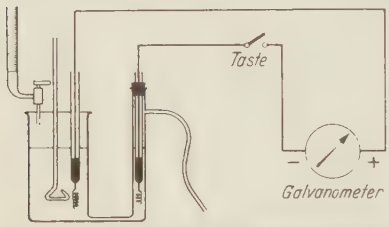


Abb. 1. Apparat zur potentiometrischen Halogenbestimmung nach G. Wagner und A. Pelz.

Zur Bestimmung von Gesamthumus und alkalilöslichen Humusstoffen im Boden modifizierten E. Rauterberg und F. Kremkus[2] die Methode von F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg[3]. Die Methode beruht auf der Oxydation der organischen Substanz mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure und Rück-

[1] Z. anorg. Chem. **229**, 85 (1936); vgl. diese Z. **115**, 145 (1938/39); vgl. auch H. Flood und E. Sletten, diese Z. **115**, 30 (1938/39).

[2] Z. Pflanzenernährg. **54**, 240 (1951). Institut für Pflanzenernährung, Bodenchemie und Bodenbiologie, Berlin-Dahlem.

[3] Ergebn. d. Agrikulturchemie Bd. IV, 61 (1935).

titration des Dichromatüberschusses. Während Alten und Mitarb. jodometrisch zurücktitrieren, kann nach Rauterberg und Kremkus auch die Rücktitration mit Eisen(II)-sulfatlösung und Diphenylaminsulfosäure als Indicator mit Erfolg angewendet werden. 1,0 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung vermag 0,3 mg C zu CO_2 zu oxydieren. Da Humus im Durchschnitt 58,0% C enthält, entspricht 1,0 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung 0,516 mg Humus.

Arbeitsvorschrift: 1—5 g Boden werden unter Kühlung mit 20 ml 2 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und 40 ml konz. H_2SO_4 versetzt, 3 Std in siedendes Wasser gestellt und auf 250 ml aufgefüllt. Von der überstehenden Lösung werden 10 ml mit 25 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung 2 ml Schwefel-Phosphorsäure (150 ml Phosphorsäure (D 1,7) und 150 ml konz. H_2SO_4 im Liter) und 8 Tropfen 0,2%iger Diphenylaminsulfonsäurelösung versetzt und mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung bis zur Violettfärbung titriert. Gleichzeitig wird eine Blindprobe ohne Boden angesetzt und ebenso titriert.

Zur qualitativen Beurteilung der Humusstoffe wurden verschiedene alkalilösliche Bodenextrakte nach obiger Methode auf Humus untersucht: 1. die in 0,5%iger NaOH löslichen Humusstoffe, 2. dieselben nach Vorbehandlung mit 5%iger HCl nach folgendem Arbeitsgang: 5—20 g Boden (entsprechend 0,2 g organischer Substanz werden mit 100 ml 0,5%iger HCl 30 min auf 70—80° C erwärmt, filtriert und bis zur Cl-Freiheit gewaschen. Der Rückstand wird in einem 250 ml-Meßkolben mit 100 ml 0,5%iger Natronlauge 1 Std im siedenden Wasserbad erwärmt. Ein aliquoter Teil der überstehenden klaren Flüssigkeit (25 ml) wird auf 1 ml eingeengt, mit 20 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und 20 ml konz. H_2SO_4 3 Std im siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend wird mit 100 ml 10%iger NaOH-Lösung teilweise neutralisiert und die Humusbestimmung wie oben durchgeführt.

Bei der direkten Behandlung des Bodens mit NaOH löst sich nur der Teil der Huminsäuren, der nicht als Calciumhumat vorliegt. Außerdem lösen sich Fulvosäuren und weitere organische Verbindungen. Durch die Behandlung des Bodens mit HCl wird das Calciumhumat zersetzt. Das Calcium geht als $CaCl_2$ in Lösung, die Huminsäuren werden ausgefällt und können in der nachfolgenden NaOH-Behandlung gelöst werden.

Der prozentuale Anteil der nur in NaOH löslichen Huminsäuren an den Gesamthuminsäuren (bestimmt nach Vorbehandlung mit HCl) ergibt die Menge an Huminsäuren, die als Calciumhumat vorliegt. Die Qualität des Humus im Boden ist um so besser, je mehr Humus als Calciumhumat vorliegt. Dies wird an verschiedenen Humusböden nachgewiesen. W. Grütz.

Zur quantitativen Chlorbestimmung in hochmolekularen Substanzen bringt man nach B. E. Geller[1] in einen Stahltiegel 3,0 g KOH, bedeckt mit 0,1—0,2 g Probe und gibt danach 3 g Natriumperborat und 0,75 g KNO_3 zu. Der Tiegel wird 1 Std eicht erwärmt und dann 1,5 Std im Muffelofen bei 400—600° C erhitzt. Nach Abkühlen wird der Tiegelinhalt in Wasser gelöst, filtriert, der Rückstand chlorfrei gewaschen, die Gesamtflüssigkeit in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. 10 ml Lösung werden mit 20%iger Schwefelsäure genau neutralisiert, danach werden 3 Tropfen 25%ige Kaliumchromaltösung zugegeben und die Chlorionen durch Titration mit 0,01 n Silbernitratlösung bestimmt. A. Trofimow.

Zur Abschätzung von Acetaldehydspuren in Vinylchlorid benutzen J. D. Cotman, jr. und G. C. Claver, jr.[2] die Methode von Z. Dische und S. S. Robbins[3], bei

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 266 (1950) [Russisch].

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1711 (1951). Monsanto Chemical Co., Springfield 2, Mass.

[3] Biochem. Z. **271**, 304 (1934).

der Acetaldehyd in saurer Lösung mit 2-Methylindol einen sehr schwer löslichen, farblosen Niederschlag bildet. In Konzentrationen von 1—20 μg Acetaldehyd pro Gramm Substanz bleibt der Niederschlag kolloidal verteilt und kann durch Trübungsmessung bestimmt werden. Zur Abtrennung des Acetaldehyds aus dem Vinylchlorid führt man ihn durch Schütteln mit Ammoniakwasser in Aldehydammoniak über, das danach durch die im Reagens enthaltene starke Salzsäure wieder zerlegt wird. 100 g Vinylchlorid wägt man unterhalb seines Siedepunktes in eine auf 14 Atm. geprüfte Druckflasche ein und schüttelt es 1 Std mit 1 ml konz. Ammoniak durch, läßt das Vinylchlorid verdunsten, löst das zurückbleibende Aldehydammoniak in 50 ml Wasser, versetzt mit 20 ml Reagens (0,1—0,2 g 2-Methylindol gelöst in einer Mischung von 60 ml konz. Salzsäure und 30 ml Wasser; nur 10—12 Std haltbar), verdünnt mit Wasser auf 100 ml und mißt nach 10 min die Trübung. Mittlerer Fehler $\pm$ 0,3 μg bei 1—20 μg Acetaldehyd in 1 g Vinylchlorid.

Mit der Prüfung von Weichmachern auf Verunreinigungen, die die Haltbarkeit von Filmen, Lacken usw. vermindern, befassen sich C. J. Malm, L. B. Genung und M. L. Townsend[1]. Schädlich sind vor allem saure oder säureabspaltende Bestandteile. Zur Prüfung füllt man in ein Reagensglas 5 ml Weichmacher, läßt einen 1,25 × 5 cm großen Streifen aus aschefreiem Filtrierpapier hineingleiten, der dabei etwa zur Hälfte in den Weichmacher eintaucht, und erhitzt das offene Glas 1 Std in einem Ölbad auf 180° C. Eine Verfärbung des Papiers zeigt die Gegenwart von schädlichen Verunreinigungen an. So läßt z. B. reines Diäthylphthalat das Papier weiß, mit 0,001% Diäthylsulfatzusatz färbt es das Papier blaß-, mit 0,01% Diäthylsulfat rein braun, mit 0,1% Diäthylsulfat schwarz. Durch Tränken von gleichartigen Papierstreifen mit Jodlösungen verschiedener Konzentration (0,005 n, 0,01 n usw.) stellt man sich (nicht haltbare) Vergleichsstandards her. Durch den Papierstreifentest kann man schädliche Bestandteile empfindlicher nachweisen, als durch den Abfall der Viscosität von weichgemachten Materialien nach ähnlicher Temperatureinwirkung. F. Neumann.

Über die quantitative Bestimmung von Gerbstoffen berichtet W. Lang[2]. Da die bekanntgewordenen Methoden zur Gerbstoffbestimmung entweder zuviel Material beanspruchen oder nicht spezifisch genug sind, versuchte Verf. ein auch für pflanzenphysiologische Untersuchungen brauchbares Bestimmungsverfahren zu entwickeln. Diese Methode gründet sich auf die Tatsache, daß alle Gerbstoffe als Polyphenole durch Lösungen von Schwermetallsalzen — hier durch ammoniakalische Zinkacetatlösung — aus ihren Lösungen gefällt werden und daß sie mit Phosphorwolframsäure in schwach alkalischer Lösung eine intensiv blaue, colorimetrisch auswertbare Färbung geben. Nicht hydrolysierte phenolische Glucoside werden nicht erfaßt. Die Extraktion der Gerbstoffe aus der Droge geschieht am besten durch zweimaliges Auskochen mit Wasser oder durch erschöpfende alkoholische (40 bis 50 Vol%) Perkolation, falls kein entsprechender Drogenauszug vorliegt. Die Grenze der Meßbarkeit liegt bei einer Gerbstoffkonzentration von 10^{-5} bis 10^{-6}, während die Tannin-Eisen-Reaktion nur bis 10^{-4} reicht. Gerbstoffkonzentrationen um 10 mg% eignen sich am besten zur Bestimmung, das Lambert-Beersche Gesetz hat Gültigkeit.

Reagenzien: 1. Zinkacetatlösung nach Malvezin: 10 g Zinkoxyd werden in der eben erforderlichen Menge verd. Essigsäure gelöst, zu dieser Lösung wird soviel Ammoniaklösung (10%ig) zugesetzt, daß der entstehende Niederschlag wieder verschwindet, dann wird mit dest. Wasser auf 1 l aufgefüllt. 2. Phosphorwolframsäure nach Folin: Man kocht eine Lösung von 100 g Natriumwolframat, 80 ml

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1692 (1951). Eastman Kodak CO., Rochester, N. Y.
[2] Pharmazie **6**, 137 (1951). Katharinenhospital-Apotheke Stuttgart.

85%iger Phosphorsäure in 750 ml Wasser 3 Std und ergänzt nach dem Abkühlen mit Wasser auf 1 l. *Methode:* Etwa 0,1 g Droge wird 2—3mal mit Wasser ausgekocht und der Extrakt, bzw. die dieser Drogenmenge entsprechende Zubereitung mit Wasser auf genau 100 ml ergänzt. 10 ml dieser Verdünnung werden im 15 ml fassenden Zentrifugenglas mit 5 ml basischer Zinkacetatlösung nach MALVEZIN versetzt. Die Gerbstoffe fallen als voluminöser Niederschlag aus, während Alkaloide, Glucoside, Kohlenhydrate sowie die meisten organischen Säuren in Lösung bleiben. Nach dem Abzentrifugieren — nicht filtrieren — und Waschen des Niederschlages wird dieser in wenig 5%iger Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 10 ml ergänzt. 1 ml dieser Lösung wird mit 0,5 ml Phosphorwolframsäure nach FOLIN versetzt und mit gesättigter Natriumcarbonatlösung auf 10 ml aufgefüllt. Nach 5—10 min wird im Stufenphotometer mit Filter S 72 gemessen, oder in einem Colorimeter mit 1 ml einer Tanninlösung von 10 mg% plus Reagenzien verglichen. Der erhaltene Farbwert, auf die entsprechende Tanninkonzentration umgerechnet, drückt die Gerbstoffzahlen von Drogen und Zubereitungen in „Tanninwerten" aus. Wird Tannin „Merck" als 100% Pentadigalloylglucose angenommen, so ist die Umrechnungsformel für a) Tannin $c = 13{,}7 \cdot k$ mg% (c = „Tanninwert" der untersuchten Lösung; k = Extinktion/Schichtdicke). b) Quercetin $c' = 15{,}9 \cdot k$ mg% (c' = „Quercetinwert" der untersuchten Lösung). Die nach dieser Methode erhaltenen Werte sind gut reproduzierbar. W. HENNIG.

Über Versuche zur qualitativen Bestimmung von Harzen nach der Methode von SANDERMANN berichtet J. CONTRERAS-BERROJO[1] in einer zusammenfassenden Arbeit. In mehreren Tabellen werden die Ergebnisse von qualitativen Prüfungen einer größeren Anzahl von Harzprodukten in übersichtlicher Weise erfaßt. E. BAERTICH.

Für die Mikroschwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk empfiehlt B. A. REZNIK[2] die Methode des Schmelzens mit metallischem Kalium. Der Schwefel wird in Kaliumsulfid übergeführt und der durch Säure freigesetzte Schwefelwasserstoff wird jodometrisch bestimmt. Man bringt in ein 6 cm langes und 0,7 cm starkes Reagensglas mit 0,5 mm Wandstärke 5—10 mg feinzerkleinertes Vulkanisat und ein reiskorngroßes Stück metallisches Kalium. Das Glas wird dann nach Ausziehen einer 6 cm langen Capillare zugeschmolzen und vorsichtig erhitzt, wobei beim Schmelzen von Kalium die Reaktion mit der organischen Substanz eintritt. Die Capillare wird nun geöffnet, das Glas wird nochmals kurz erwärmt und dann heiß in einen Kolben mit Wasser gebracht. Der Kolben wird schnell mit einer Destillationsvorrichtung für Schwefelwasserstoff verbunden und das ganze System 5 min lang mit Stickstoff gespült. Das Absorptionsgefäß wird mit 2—3 ml 20%iger Kalilauge gefüllt. Man säuert die Flüssigkeit im Reaktionskolben mit Salzsäure (1:1) eben an, erhitzt ohne Unterbrechung des Stickstoffstromes zum Sieden und treibt den Schwefelwasserstoff in 5 min in die Vorlage. Hier versetzt man die Lösung mit 6 ml 0,02 n Kaliumjodatlösung, 2 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und 6 ml 5 n Schwefelsäure und titriert nach 2 min mit 0,02 n Thiosulfatlösung. Der Bestimmungsfehler schwankt je nach dem Schwefelgehalt zwischen —0,03 und +0,43%. Bestimmungsdauer 30—35 min. A. TROFIMOW.

Zur Bestimmung der Gleichmäßigkeit der Verteilung von Ruß in Gummimischungen benutzen A. D. KIRSHENBAUM, C. W. HOFFMAN und A. V. GROSSE[3]

[1] Inform. quim. anal. Nr. 4, 7 (1951). Productos Químicos Castilla, LA., Navas de Oro (Segovia).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.), **16**, 363 (1950) [Russisch].

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1440 (1951). Res. Inst., Temple Univ. Philadelphia, Pa.

ein autoradiographisches Verfahren, welches darauf beruht, daß dem Ruß C^{14} zugesetzt und eine photographische Platte der weichen β-Strahlung ausgesetzt wird. Zur Einführung von C^{14} wurden 25 g Ruß (PHILBLACK 0) zunächst entgast, indem man 3 Std lang auf 1000° C erhitzte und die Gase abpumpte. Dann wurden 35 mg radioaktives Bariumcarbonat, $BaC^{14}O_3$, tropfenweise mit insgesamt 6 ml 40%iger Phosphorsäure versetzt, das entstehende radioaktive $C^{14}O_2$ durch Trockeneis entwässert, dann in flüssigem Stickstoff niedergeschlagen und schließlich in das Rohr mit dem vorbehandelten Ruß hineindestilliert. Der Ruß wurde dann zusammen mit dem $C^{14}O_2$ 5½ Std. auf 900—1000° C erhitzt, wobei der radioaktive Kohlenstoff, gemäß $nC + C^{14}O_2 \rightleftharpoons (n-1)\,C^{14} + 2\,CO$ fast quantitativ in den in großem Überschuß vorhandenen Ruß übergeht. Die so erhaltenen 25 g radioaktiver Ruß wurden mit 236 g normalem PHILBLACK 0 gut vermischt und die gleichmäßige Verteilung durch Messungen mit dem Geiger-Zählrohr kontrolliert. Für die Aufnahmen wurden photographische Druckrahmen[1] mit Messingplatten verwendet; direkter Kontakt des zu prüfenden Materials mit dem Film ist erforderlich. Geeignete Filmqualitäten werden angegeben. — Die Arbeit enthält zahlreiche Abbildungen, aus welchen ersichtlich wird, daß die Arbeitsweise für den vorgegebenen Zweck geeignet ist. Die physikalischen Werte verschieden gemischter Proben stimmen mit den Verteilungsbildern überein. Die Methode kann auch zum Sichtbarmachen von Ruß-Agglomeraten dienen, die evtl. unter verschiedenen Alterungserscheinungen entstehen. H. E. FREY.

Über die Anwendbarkeit von Standardmethoden auf die Untersuchung von Netzmitteln (seifenfreien, härtebeständigen Waschmitteln) berichtet eine britische Analysenkommission[2]. Nach einer Aufzählung der in solchen Produkten üblicherweise verwendeten Gruppen von oberflächenspannungsvermindernden Verbindungen und ihre Erkennung durch bekannte qualitative Nachweise werden einige anderweitig bereits veröffentlichte quantitative Bestimmungsmethoden teils im Prinzip, teils in Form ausführlicher Arbeitsvorschriften wiedergegeben.

F. NEUMANN.

Druckfehlerberichtigung.

In dem Referat F. JUNGBLUT „Über die photometrische Bestimmung von Molybdän und Wolfram in Schnellarbeitsstählen", diese Z. **137**, 149 (1952), sind die beiden Abbildungen vertauscht. Die rechtsstehende Abbildung gehört zu Unterschrift Abb. 1 und die linksstehende zu Unterschrift Abb. 2.

[1] AXELROD, D. J., Atomic Energy Comission, Isotope Division, Circ. A-4 (Jan. 1948).

[2] *Analytical Methods Commitee*, Analyst (Lond.) **76**, 279 (1951).